

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 544.228
ГРНТИ 31.15.19
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации _____/Иванов А.О./ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П250 от 23 июля 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П250, Дополнению от
27 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 14 марта 2011 г. № 3

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.
Проект: Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем
Руководитель проекта: _____/Жуковский Владимир Михайлович (подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П250 от 23 июля 2009 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

доктор химических наук, профессор	_____	Жуковский В. М.
	подпись, дата	

Исполнители темы:

доктор химических наук, профессор	_____	Черепанов В. А.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, доцент	_____	Зуев А. Ю.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, доцент	_____	Буянова Е. С.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, доцент	_____	Анимица И. Е.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, доцент	_____	Кочетова Н. А.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Емельянова Ю. В.
	подпись, дата	

кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Вылков А. И.
	подпись, дата	

кандидат химических
наук, без ученого звания

подпись, дата

Аксенова Т. В.

кандидат химических
наук, без ученого звания

подпись, дата

Киселев Е. А.

кандидат химических
наук, без ученого звания

подпись, дата

Морозова М. В.

кандидат химических
наук, без ученого звания

подпись, дата

Цветков Д. С.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Русских О. В.

кандидат химических
наук, без ученого звания

подпись, дата

Догодаева Е. Н.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Шафигина Р. Р.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Шатохина А. Н.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Тарасова Н. А.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Михайловская З. А.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Величко Е. В.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Хисаметдинова В. В.

без ученой степени, без
ученого звания

Иванов И. Л.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

Середа В. В.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 370 с., 5 частей, 3 приложения, 45 рис., 8 табл., 35 источников.

Ключевые слова:

мембраны и катализаторы, ультрадисперсные порошки, перовскитоподобные оксидные материалы, способы синтеза, функциональные свойства

Цель третьего этапа исследований:

Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов. Методическое обеспечение образовательного процесса.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту.

Методы синтеза ультрадисперсных порошков: твердофазный синтез, синтезы через жидкие прекурсоры

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Определение удельной поверхности исследуемых образцов по методу БЭТ

Дисперсионный анализ

Дилатометрический анализ

Денситометрический анализ

Электронная микроскопия

Термический и термогравиметрический анализ

Исследование общей, ионной и электронной проводимости материалов в зависимости от термодинамических параметров среды

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту.

Оборудование для синтеза и термообработки оксидных материалов: установка для получения порошков оксидов металлов, планетарная мельница Pulverizette 7 (Fritch, Германия), камерные и высокотемпературные печи (комн.<T,оС<1600), гидравлический пресс РО 3 (Emmevi, Италия)

Дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker.

Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США).

Лазерный анализатор распределения частиц по радиусам SALD-7101 (Япония), измеритель удельной поверхности Сорби-4 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск)

Синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия), DSC анализатор 409 PC Luxx, Netzsch интегрированный с квадрупольным масс-спектрометром STA 409 QMS 403 C Aëolos, Netzsch.

Дилатометр DIL 402 C (Netzsch)

Сканирующий электронный (растровый) микроскоп JEOL JSM 6390LA

Оригинальные установки для измерения термических и барических зависимостей общей и ионной электропроводности, термического и изотермического расширения. Электрохимический комплекс производства ООО «Элинс» (г.Черноголовка)

Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Лицензионное программное обеспечение.

ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ»

ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления

Результаты, полученные при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту

Материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем 23 п.л.), включая: аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований; отчет по обобщению и оценке результатов исследований; рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.

Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

Копии 3 статей в отечественных журналах с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения этапа 3 НИР получены следующие результаты:

Для проведения испытаний лабораторных образцов мембран и катализаторов получены сложнооксидные фазы семейств перовскита, криолита (эльпасолита), браунмиллерита, BIMEVOX, которые охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности, транспортным свойствам. Проведены тестовые испытания керамики $Ba_3In_2ZrO_8$ в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа. Получены стабильные, воспроизводимые характеристики,

высокая чувствительность, малые времена отклика. Проведена апробация материала BIFEVOX как кислородпроводящей мембраны топливного элемента, и фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ как протон-проводящей мембраны для водород – воздушного топливного элемента (ТЭ), работающего при температурах 400-700°C. Для конверсии метана изготовлены и аттестованы газоплотные керамические мембраны трубчатой формы на основе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$. При $T=850^\circ\text{C}$ достигнута степень конверсии 96% и селективность 97%. Для каталитического окисления метана испытаны фазы $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$. Степень превращения метана при 750°C достигает 100%. Фазы обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере и совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость. Разработаны учебно-методические комплексы (УМКД) трех новых дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; УМКД «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Подготовлены учебные пособия и описания лабораторного практикума по этим дисциплинам.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	12
Проведение III этапа исследований по проблеме: «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем»	12
1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе	12
2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе	15
3 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований	19
3.1 Экспериментальные методики и объекты исследования	19
3.1.1 Методы синтеза	19
3.1.2 Методы исследования состава и структуры	22
3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ	22
3.1.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и локальный энергодисперсионный микроанализ	22
3.1.2.3 Термический анализ	23
3.1.2.4 Дилатометрический анализ	23
3.1.2.5 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции	24
3.1.3 Методы подготовки образцов и исследования электротранспортных свойств	24
3.1.3.1 Подготовка образцов для исследования электротранспортных свойств	24
3.1.3.2 Денситометрический метод анализа	25
3.1.3.3 Определение объемной плотности образцов	25
3.1.3.4 Определение полной пористости образцов	26
3.1.3.5 Методики измерения электропроводности и чисел переноса	26
3.1.4 Исследование каталитической активности	29
3.2 Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов	29
4 Отчет по обобщению и оценке результатов исследования	68
4.1 Сопоставление и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований	68
4.2 Использование результатов НИР для разработки научно-образовательных курсов	77
4.2.1 УМКД дисциплины «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»	79

4.2.2 УМКД дисциплины «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»	91
4.2.3 УМКД дисциплины «Электрохимические методы исследования свойств материалов»	98
5 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР	111
5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию	111
5.2 Копии статей	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	133
ПРИЛОЖЕНИЕ А	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	245
ПРИЛОЖЕНИЕ В	282

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенными проблемами для создания эффективно работающих электрохимических устройств до сих пор являются подбор материалов, обладающих химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости, разработка способов сочленения в виде газоплотных и пористых покрытий. В качестве мембран электрохимических устройств предлагаются преимущественно или смешанные кислород-ионные и электронные проводники.

Цель настоящей работы - разработка оптимальных составов, методов получения и аттестации ультрадисперсных перовскитоподобных оксидных материалов с функциональными характеристиками, отвечающими современным требованиям для создания мембран газового разделения, топливных элементов, каталитических реакторов. Выяснение механизмов формирования электролитических и каталитических свойств материалов. Установление природы взаимовлияния кислородной и катионной подсистем на формирование доминирующего типа проводимости. Анализ механизма транспорта с участием анионов, электронов. Апробация мембран в реальных электрохимических устройствах.

Основными объектами исследования являются соединения структурных семейств перовскита, криолита (эльпасолита), браунмиллерита, BIMEVOX типа ABO_3 , $A_{1-x}B_{1+x}O_3$, $A_2B_2O_5$, $A^{+2}_3(B^{+3}B')_2O_8$, $A_2BB'O_5$, $A_4B_4O_{11}$, $A_4B_2O_{11}$, где А- щелочноземельные и (или) редкоземельные металлы, В, В' – 3d-элементы, R^{+3} , V, Nb, Ta.

На первом и втором этапе работы на основании анализа и обобщения зарубежной и отечественной литературы, проведения прогнозных экспериментальных исследований для синтеза ультра- и нано-размерных частиц перовскитоподобных оксидных материалов выбран целый ряд способов синтеза порошков. Выявлено, что выбор способа синтеза во многом зависит от химической природы соединения, наличия полиморфизма и предполагаемого набора функциональных характеристик, включающих дисперсность, площадь удельной поверхности, каталитические и электрохимические свойства. Разработаны и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков. Полученные материалы охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности. Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. Получены керамические образцы для всех исследуемых систем. Установлены параметры термической и химической стабильности полученных образцов. Электропроводность полученных керамических образцов исследована методом

спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Определены числа переноса носителей. Выявлены фазы с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. Проведено моделирование дефектной структуры соединений. Оценены параметры каталитической активности материалов.

В основные задачи последнего этапа исследований входят: изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов; сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и проведенных теоретических и экспериментальных исследований; оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем; разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов; методическое обеспечение образовательного процесса.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Проведение III этапа исследований по проблеме: «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем»

1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе

Настоящая работа посвящена разработке оптимальных составов, методов получения и аттестации ультрадисперсных перовскитоподобных оксидных материалов с уникальным сочетанием электротранспортных характеристик, термомеханических свойств, пористости, газопроницаемости и газообмена для создания мембран газового разделения, топливных элементов, каталитических реакторов.

На первом этапе работы были поставлены следующие основные задачи: обзор научных информационных источников по тематике проблемы за период 1998 – 2008 гг.; прогнозные экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов получения ультрадисперсных оксидных порошков, выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований.

Объектами исследования настоящей НИР являются перовскитоподобные оксидные материалы типа ABO_3 , $A_{1-x}B_{1+x}O_3$, $A_2B_2O_5$, $A^{+2}_3(B^{+3}B')_2O_8$, $A_2BB'O_5$, $A_4B_4O_{11}$, $A_4B_2O_{11}$, где А- Ag, щелочноземельные и (или) редкоземельные металлы, В, В' – 3d-элементы, V, Nb, Ta (семейства криолита, эльпасолита, браунмиллерита, BIMEVOX).

В ходе выполнения первого этапа работы на основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы, проведения прогнозных экспериментальных исследований выбраны для дальнейшего изучения и использования различные способы синтеза порошков с ультра- и нано-размерными частицами. Выявлено, что выбор способа синтеза во многом зависит от химической природы соединения, наличия полиморфизма и предполагаемого набора функциональных характеристик, включающих дисперсность, площадь удельной поверхности, каталитические и электрохимические свойства. При сравнении одних и тех же способов синтеза для различных сложнооксидных систем выяснилось, что универсального метода, пригодного для любого состава, не существует. Поэтому для каждой исследованной группы соединений могут быть предложены индивидуально подобранные условия синтеза однофазных ультрадисперсных порошков и гетерогенных смесей заданного состава. Например, для синтеза сложных перовскитов общего состава $(A_{1-y}A'_y)_m(B_{1-x}B'_x)_nO_p$ с малым размером зерен порошка и развитой поверхностью наиболее приемлемым с точки зрения экономичности, простоты и заданных параметров продукта, является синтез по глицерин-нитратной технологии.

Синтезы через жидкие прекурсоры в том или ином варианте могут быть применены практически для всех исследованных систем. В ряде случаев оптимальным способом получения является пиролиз полимерно-солевых композиций. Весьма перспективным представляется синтез ряда систем с использованием предварительной механической активации, а также синтез с использованием нано-размерных простых оксидов. Основопологающей характеристикой при выборе метода получения ультрадисперсного материала является взаимосвязь *«Метод синтеза – Морфология – Функциональные свойства»*.

Среди выбранных объектов исследования достаточно большое количество сложнооксидных фаз ранее в литературе не описаны, и попытки их синтеза в ультрадисперсном состоянии осуществлены впервые, в том числе с помощью оригинальных методик синтеза. В частности, это касается методик синтеза с использованием ниобиевой кислоты с высокой степенью дисперсности (~300 нм) и высокой реакционной способностью.

Рассмотрены особенности состава, структуры, функциональных характеристик соединений с различными вариациями перовскитной структуры: слоистые соединения, двойные перовскиты, перовскиты со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, упорядоченные перовскиты, перовскиты с различными вариациями искажения кристаллической решетки. Выбраны составы перовскитоподобных соединений, в наибольшей степени отвечающие тем или иным заданным характеристикам. Например, наиболее перспективными материалами с высокой протонной проводимостью являются ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов со сложными вариантами допирования в различные подрешетки. Как материалы с высокой электронной проводимостью уже успешно себя зарекомендовали различные двойные перовскиты, например, кобальтит бария-гадолиния. Имеется целый ряд кислородно-ионных проводников, с достаточно малой или исчезающей долей электронной проводимости, например, некоторые представители семейства BIMEVOX. Предложены условия синтеза однофазных ультрадисперсных порошков и гетерогенных смесей заданного состава с учетом особенностей конкретных систем: твердофазный синтез с использованием предварительной механической активации смесей, термического разложения прекурсоров, использование в качестве исходных компонентов нано-размерных порошков, синтез через жидкие прекурсоры (пиролиз полимерно-солевых композиций, осаждение из коллоидных растворов, золь-гель-метод), лазерная абляция, электровзрыв проволок.

Результатом выполнения первого этапа работы явился выбор оптимального направления исследований, включающий в себя следующие основные виды работ:

1) Разработка оптимальных способов получения ультрадисперсных материалов для мембран и катализаторов, исследование механизмов формирования фаз.

2) Получение и аттестация ультра- и нано-размерных материалов для мембран и катализаторов. Оценка дисперсности, величины удельной поверхности, устойчивости и агрегации в жидких суспензиях.

3) Исследование процессов спекания, получение и аттестация (морфология, термомеханические характеристики, технологические параметры) керамики с соответствующими функциональными характеристиками на основе ультрадисперсных порошков.

4) Аттестация транспортных и каталитических свойств материалов. Создание теоретических моделей, связывающих состав – структуру – свойства оксидных материалов.

5) Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов.

В результате реализации первого этапа НИР вокруг ее проблематики сложился коллектив специалистов, ориентированный на долгосрочную исследовательскую работу. Теоретические и экспериментальные наработки стимулировали подготовку диссертационных работ, ориентировали тематику научных работ магистерских диссертаций и выпускных работ бакалавров в русле перспективных инновационных направлений. Результаты исследования предоставили ценную информацию для прогноза размерных характеристик и методов синтеза веществ в области практического материаловедения (в том числе нано-материалов), химии и физики твердого тела, и могут служить справочной информацией по фазовым равновесиям и диаграммам состояния. Проведенный глубокий анализ литературы по структурным, проводящим, каталитическим свойствам перовскитоподобных материалов, методам их получения послужил основой для модификации отдельных глав специальных курсов, читаемых для студентов специализаций «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Химия твердого тела» химического факультета Уральского университета в первом семестре 2009-2010 уч. года

Объем работ, предусмотренный по первому этапу Государственного контракта, был выполнен полностью. Осуществлен обширный поиск литературных источников и проведен их анализ. Выполнен патентный поиск. Апробированы методы синтеза порошков перовскитоподобных оксидных материалов и композитов. Результаты НИР были внедрены в учебный процесс, представлены на научных конференциях.

2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе

На втором этапе работы были поставлены следующие основные задачи: разработка оптимальных способов получения ультрадисперсных материалов для мембран и катализаторов, исследование механизмов формирования фаз; получение и аттестация материалов; исследование процессов спекания, получение и аттестация (морфология, термомеханические характеристики, технологические параметры) керамики с соответствующими функциональными характеристиками на основе ультрадисперсных порошков; аттестация транспортных и каталитических свойств материалов; создание теоретических моделей, связывающих состав – структуру – свойства оксидных материалов.

В ходе выполнения второго этапа работы выбраны условия и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков слоистых соединений двойных перовскитов, перовскитов со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, перовскитов с различными вариациями искажения кристаллической решетки. Например, синтез простых перовскитов общих составов ABO_3 , $A_{1-x}B_{1+x}O_3$, в основном, осуществляли твердофазным способом и пиролизом полимерно-солевых композиций. Широко использованы различные варианты синтеза через жидкие прекурсоры практически для всех изучаемых перовскитоподобных систем. Для синтеза сложных перовскитов общего состава $(A_{1-y}A'_y)_m(B_{1-x}B'_x)_nO_p$, где A – редкоземельный металл, A' – щелочноземельный металл, B и B' – $3d$ -переходные металлы оптимальной с точки зрения экономичности и получения частиц малого размера признана глицерин-нитратная технология. Для получения перовскитов на основе ниобатов разработана оригинальная растворная методика получения «ниобиевой кислоты» с высокой степенью дисперсности порошка. Средние размеры частиц полученных порошков различных систем варьируются от 0.1 до 10 мкм. Впервые получен порошок оксида висмута методом импульсного лазерного испарения с наноразмерными характеристиками.

Все полученные материалы охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности. Для аттестации порошков использованы самые современные методы и приборы: рентгеноструктурный анализ и нейтронография с привлечением полнопрофильных расчетов по Ритвелду, современные спектроскопические методы (ИК-спектроскопия, РФЭС, ПМР, ЭПР), лазерная дифракция, электронная микроскопия. В соответствии с типами структур, в ряде случаев выявлены особенности распределения катионов по структурным позициям и их локального окружения, например

для сложных перовскитов типа $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$, некоторых BIMEVOX, проведена оценка состояния кислородно-водородных группировок и величины кислородной нестехиометрии материалов. Термогравиметрическими исследованиями установлен характер процессов внедрения воды в перовскитоподобные оксиды. Выяснено, что возможность внедрения воды в сложные оксиды типа $\text{A}_4\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{11}$ обусловлена особенностями структуры (некомплектностью кислородной подрешетки). Характер взаимодействия сложного оксида с парами воды обуславливается не только количеством внедренной воды в структуру оксида, но и степенью упорядочения катионов в В-подрешетке.

Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. С использованием, в том числе этих данных, получены керамические образцы для всех исследуемых систем. Образцы охарактеризованы по плотности спекания, составившей, в основном, 90-95% от теоретического значения. Образцы большинства систем, синтезированные через жидкие прекурсоры, спечены гораздо лучше по сравнению с твердофазными образцами; кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму. Оценка полной пористости керамики дает величину, в основном, не более 5-6%.

Исследована морфология поверхности керамических образцов, установлен качественный и количественный состав поверхности и объема фаз. Выявлены характерные особенности некоторых систем. Установлены параметры термической и химической стабильности полученных образцов. Впервые получены данные по термической и химической стабильности ниобатов щелочноземельных металлов и их гидратированных форм (гидроксо-фаз) в широких температурных интервалах при вариации активности паров воды в атмосфере.

Электропроводность полученных керамических образцов исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Определены числа переноса носителей. Выявлены фазы с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. В частности, для состава $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ температуре ниже 600°C в широкой области $p\text{O}_2$ доминирующей является кислородно-ионная проводимость. Найдены проводники смешанного типа. Например, введение в В-подрешетку элемента способного к смене степени окисления в фазы типа $\text{Sr}_4\text{E}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ обеспечивает повышения уровня электронной составляющей проводимости при этом величина кислородно-ионного транспорта остается на уровне,

характерном для ниобатов щелочноземельных металлов. Проведена оценка величины кислородно-ионного транспорта в кобальтитах лантана $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, являющихся преимущественно электронными проводниками. Измерением чисел переноса доказано, что числа переноса ионов составляют величину не более $2 \cdot 10^{-6}$ при 950°C . Рассчитаны основные параметры ионного транспорта (теплоты переноса, концентрации и подвижности носителей зарядов) для кобальтитов лантана.

Для создания модели, связывающей структурные и транспортные характеристики материалов, проведено моделирование дефектной структуры кобальтитов лантана. Выявлено, что дефектная структура изучаемых соединений одинаково хорошо описывается в рамках приближения как локализованных, так и делокализованных электронных дефектов. Полученные результаты позволили построить изотермические зависимости концентраций точечных дефектов в зависимости от величины кислородной нестехиометрии (δ) и обосновать преимущественно электронный характер проводимости соединений при варьировании термодинамических условий.

Проведена оценка каталитической активности некоторых составов в процессе парциального окисления метана. Выявлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции окисления угарного газа обладают оксиды церия, допированные цезием, в этом случае 100% конверсия достигается при температурах около 600°C , а для конверсии метана можно использовать смешанный ниобат стронция $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Полученные на втором этапе исследования результаты явились ценной информацией для специалистов в области практического материаловедения (в том числе nano-материалов), химии и физики твердого тела, так как описывают способы синтеза, структурные и размерные характеристики ультрадисперсных материалов и керамики на их основе, практически значимые транспортные характеристики материалов, изменение структурных характеристик и свойств материалов в зависимости от термодинамических параметров среды (T , PO_2), состава газовой фазы (с учетом воды). Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, что подтверждено выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, подготовке публикаций в научных журналах.

Практическое внедрение результатов НИР второго этапа в образовательный процесс было реализовано в виде чтения лекционных курсов и проведения практических занятий в Уральском государственном университете по направлениям 020100 – «Химия»; 210600 – «Нанотехнология»; 010700 – «Физика». Апробация методов синтеза осуществлялась в

рамках специальных курсов «Ионика твердого тела», «Высокотемпературная электрохимия твердого тела», «Методы получения наноразмерных материалов», «Прикладная химия твердого тела», «Синтез и свойства оксидных материалов». Новые экспериментальные наработки проекта были включены в лекционные курсы «Основы нанохимии и нанотехнологии», «Методы получения наноразмерных материалов». В специальных курсах студенты уровня магистратуры на примере полученных материалов освоили такие методы аттестации как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровую электронную микроскопию, метод лазерной дифракции, атомно-эмиссионный анализ.

По результатам работы защищена кандидатская диссертация Морозовой М.В. «Ультрадисперсные многокомпонентные материалы BIMEVOX: синтез, структура, свойства» (науч. рук. д.х.н., профессор Жуковский В.М.).

3 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований

Основной задачей третьего этапа работы является изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов, составы и основные характеристики которых были изучены в ходе предыдущих теоретических и экспериментальных исследований.

Для решения поставленных задач применены современные и высокотехнологичные методы, подходы, приборы и оборудование.

3.1 Экспериментальные методики и объекты исследования

3.1.1 Методы синтеза

Твердофазный метод синтеза образцов

Приведем основные параметры твердофазного синтеза порошков в зависимости от типа перовскитоподобного соединения.

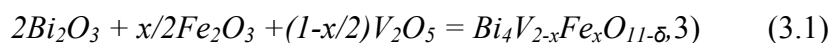
Соединения общего состава $A_4B_2O_{11}$

Для синтеза твердых растворов состава $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$ ($x=0.25, 0.3$) использовали следующие исходные оксиды: Bi_2O_3 (ос.ч. $\geq 99.5\%$), Fe_2O_3 (ос.ч.), Cr_2O_3 (ос.ч.). Исходные вещества предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Режимы термообработки представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.1 Режимы термообработки оксидов

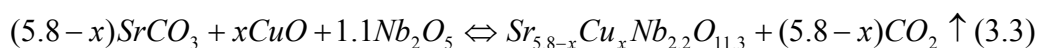
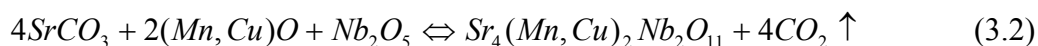
Вещество	Температура, °C	Время, час
V_2O_5	600	2
Bi_2O_3	600	2
Fe_2O_3	600	2

Для синтеза твердых растворов готовили смеси из исходных оксидов висмута, ванадия и железа в соответствии с уравнением реакции:



Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора, помещали в корундовые тигли и подвергали отжигу при температурах от 500 до 820°C. Температуру повышали ступенчато через каждые 50°C и выдерживали на каждой стадии по 8 часов. Таким образом, общее время отжигов составило около 50-70 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания с целью улучшения контакта между частицами, тщательного перемешивания и увеличения поверхностной энергии зерен порошка.

Синтез фаз состава $Sr_4Mn_2Nb_2O_{11}$, $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$ и $Sr_{5.66}Cu_{0.14}Nb_{2.20}O_{11.30}$ проводили на воздухе по керамической технологии из предварительно осушенных карбонатов и оксидов соответствующих металлов, при следующих режимах: 800°C-24 ч, 900°C-24 ч, 1000°C-24 ч, 1200°C-24 ч. После каждой термообработки образцы тщательно перетирались в среде этилового спирта в агатовой ступке. С целью исключения возможного восстановления меди при высокотемпературной обработке перед измерениями образцы отжигали в токе кислорода. Протекающие твердофазные реакции могут быть представлены следующим образом:



Получение высокотемпературного стекла

Для создания топливного элемента использовано неорганическое высокотемпературное стекло состава $21\frac{13}{27}SrO \cdot 42\frac{26}{27}SiO_2 \cdot 32\frac{2}{9}B_2O_3 \cdot 3\frac{1}{3}BIFEVOX$ (здесь и далее при указании состава высокотемпературного стекла цифрами обозначены мольные проценты компонентов).

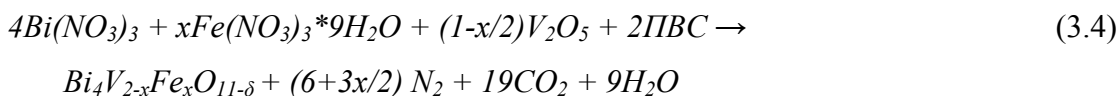
Стекло получали смешением порошковых компонентов в заданном соотношении. После чего смесь перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта и отжигали в алундовом тигле при 1300°C.

Растворные методы синтеза

Соединения общего состава $A_4B_2O_{11}$

Синтез проводили *методом пиролиза полимерно – солевых композиций (ПСК)*. При выбранных значениях содержания замещающего катиона x в реакционных смесях соблюдалось соотношение по металлическим компонентам $Bi:V:Fe=4:(2-x):x$, где $x=0.25$, 0.30 . Суть метода заключается во введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов водорастворимого неионогенного полимера. В качестве солей обычно используют нитраты, либо ацетаты; в качестве полимеров - ПВС или ПВП. Оксид ванадия переводили в раствор с помощью азотной кислоты и пероксида водорода.

Взаимодействие происходит в соответствии с уравнением реакции:



Для приготовления 5% водного раствора поливинилового спирта, порошок ПВС растворяли в воде в определенном соотношении. Растворение проводили при нагревании на

водяной бане до полного растворения поливинилового спирта. Затем к раствору солей добавляли уже готовый раствор ПВС.

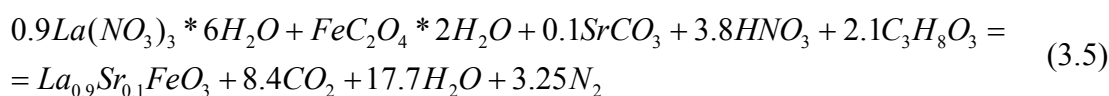
Раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов в требуемых соотношениях, а также водорастворимый полимер, нагревали в фарфоровой чашке. Сначала происходит удаление растворителя и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция пиролиза (разложения), образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды. Далее проводилась окончательная термообработка образцов в течение нескольких часов (до 5 часов) при температуре 700°C.

Соединения общего состава $(A_{1-y}A'_y)_m(B_{1-x}B'_x)_nO_p$

Глицерин-нитратная технология

В качестве исходных компонентов для синтеза мембранного материала $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ использовали: гексагидрат нитрата лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (квалификации «х.ч.»), карбонат стронция $SrCO_3$ (квалификации «ос.ч.»), дигидрат оксалата железа $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (квалификации «ч.д.а.»), азотную кислоту HNO_3 (квалификации «ос.ч.») и глицерин (квалификации «ч.д.а.»).

Навески реагентов рассчитывали исходя из следующих реакций синтеза:



Необходимые компоненты растворяли в минимальном количестве раствора (1:3) азотной кислоты при небольшом нагревании. К полученному раствору добавили рассчитанное количество глицерина, перемешали до гомогенности и выпаривали в фарфоровой чашке досуха. При дальнейшем нагревании сухой остаток пиролизуется, образуя тонкий порошок. Продукт пиролиза прокаливали в печи при температурах 700–1100°C с шагом 100°C по 12 ч.

Соединения общего состава $A_3(B_2B')O_8$

Образец состава $Ba_3In_2ZrO_8$ со структурой одинарного перовскита получен растворным методом с последующим отжигом. Карбонат бария $BaCO_3$ и оксид индия In_2O_3 предварительно прокаливали при 500°C в течение 2 часов. Рассчитанные количества $BaCO_3$, In_2O_3 , $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$ растворяли в азотной кислоте HNO_3 (1:1). Растворы сливали вместе и добавляли аминокислоту, далее упаривали досуха. Для получения мелкодисперсной фазы был использован метод «сжигания» сухого остатка, в результате чего вещество резко увеличивалось в объеме за счет выделения большого количества газов. Дальнейшую термообработку вели при тех же температурах 800–1300°C с промежуточными перетираниями.

Метод импульсного лазерного испарения

Получение ультрадисперсного порошка проводили методом лазерного испарения мишени и конденсации паров в токе рабочего газа. Для работы использовался волоконный иттербиевый лазер ЛС-1 с диодной накачкой. Средняя мощность излучения 1000 Вт с плавной регулировкой от 20 до 100%, длина волны 1070 нм, режим излучения непрерывный или модулированный. Для фокусирования излучения использовалась оптическая система Optoskand d25 f60/200 с фокусным расстоянием 200 мм. Мишени для испарения готовили прессованием из крупнозернистого порошка с последующим отжигом при температуре, обеспечивающей частичное спекание порошка для придания прессовке механической прочности. Работы проводились в Институте электрофизики УрО РАН.

3.1.2 Методы исследования состава и структуры

3.1.2.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенографический анализ проводили на автоматизированных дифрактометрах ДРОН–УМ–1 и ДРОН–3 (монокроматор из пиролитического графита на отраженном пучке, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), Bruker D8 Advance. В качестве внешнего стандарта использовали кремний с параметром элементарной ячейки $a=5.43094(2)\text{\AA}$. При подготовке к съемке образец тщательно растирали с этиловым спиртом в агатовой ступке, высушивали, запрессовывали в кювету, а затем аккуратно срезали поверхность лезвием бритвы для устранения преимущественной ориентации кристаллитов. Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\theta=20\text{--}60$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Нахождение межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек проводили с помощью специальных программ «FPeak», «Celref», KRIST, IDENT, INDEX. Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки ICDD.

3.1.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и локальный энергодисперсионный микроанализ

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего электронного (растрового) микроскопа JEOL JSM 6390LA. Для управления и контроля работы JEOL JSM 6390LA использован программный пакет SEM control program, Version 8.29. Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой для удаления мелких крупинок порошка с поверхности брикета, выявления границ зерен и предотвращения гидролиза висмута. Энергодисперсионный анализ выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5-20 кВ) составляет ~ 0.5 ат.%, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$. Управление, контроль работы и анализ полученных данных

осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7.

3.1.2.3 Термический анализ

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съемку проводили в алундовых или платиновых тиглях в режиме нагрева от 25 до 1300°C в атмосфере Ar при скоростях 5-10°/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos.

Перед измерениями некоторые образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,02$ атм.) путем медленного охлаждения от 1000°C до комнатной температуры со скоростью 1°/мин с целью возможного получения гидратированных образцов. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через насыщенный водный раствор KBr при комнатной температуре. Кроме того, для предотвращения значительной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO₂ с помощью добавочного сосуда с 30% раствором NaOH. Термический анализ также проводили на термовесах Pyris 1TGA (Perkin Elmer) в режиме циклирования (скорость нагрева-охлаждения 1-3°/мин) в сухой и влажной атмосферах.

3.1.2.4 Дилатометрический анализ

Для измерений линейного термического расширения образцов использовали дилатометр DIL 402 C с вакуум-плотной печью.

Образцы после конечной стадии синтеза были спрессованы в прямоугольные столбики и спечены при соответствующих температурах. Для придания окончательной формы и размеров (длина должна составлять не более 25 мм) столбики были подвергнуты шлифованию. Образец помещали в установку, скорость нагрева составляла 2 градуса в минуту, производили съемку зависимости линейных размеров образца от температуры. В качестве стандартного образца использовали Al₂O₃, 100% чистоты. Коэффициент термического расширения рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha = l \frac{dl}{dT} \quad (3.6)$$

где l – начальная длина образца, мкм;

dT – температурный интервал, К;

dl – изменение длины образца в температурном интервале dT , мкм.

3.1.2.5 Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

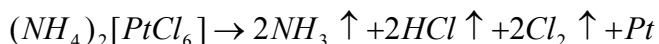
Анализ распределения частиц по размерам выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. В основе измерения на данном приборе используется метод лазерного светорассеяния. Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата (60 градусов) дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для исследования образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчёт распределения частиц по радиусам.

3.1.3 Методы подготовки образцов и исследования электротранспортных свойств

3.1.3.1 Подготовка образцов для исследования электротранспортных свойств

Для экспериментального изучения электрических свойств образцы формировали в виде таблеток диаметром 8-10 мм и толщиной 1-3 мм (2-х контактный метод). Для измерений электропроводности 4-х контактным методом образцы готовили в виде параллелепипедов с размерами 4.8мм×1.9мм×19мм. В качестве пластификатора использовался раствор натурального каучука в толуоле или раствор ПВС. Прессование осуществляли на ручном прессе под давлением ~80 МПа. Режимы спекания брикетов определялись составом образцов и температурой конечной стадии синтеза. На предварительно отшлифованную поверхность спеченных образцов наносили платиновые электроды. Для приготовления платиновых электродов использовали мелкодисперсную платиновую пасту, смешанную со спиртовым раствором канифоли или гексахлорплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, который при температурах выше 600°C разлагается с образованием мелкозернистой платины:



Покрытые $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ таблетки отжигали при температуре 600°C в течение 2-3 часов. Дальнейшее вжигание электродов проводили при температурах, соответствующих температурам начала исследований электрических характеристик.

Некоторые образцы приготовлены методом магнитно-импульсного прессования. Принцип магнитно-импульсного прессования (МИП) состоит в электромеханическом преобразовании энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка. Метод характеризуется мягкими импульсными волнами сжатия в порошках с амплитудой до 2 ГПа (при многократном использовании пресс-инструмента) и длительностью в диапазоне 10-500 мкс. Порошок

прессуется в разборной пресс-форме с диаметром канала 10 мм, между металлическими прокладками. Для предотвращения залипания порошка к поверхности стальных прокладок последние покрываются графитовым спреем Graphit 33. Для всех образцов проводится дегазация: нагрев до 200°C за 1 час при вакуумной откачке. Давление прессования для всех образцов 1.5 ГПа. После прессования проведен термический отпуск при 200°C в течение 1 часа.

3.1.3.2 Денситометрический метод анализа

Денситометрический анализ проводили измерением пикнометрической плотности образцов с использованием в качестве рабочей жидкости этилового спирта. Тщательно промытые и просушенные пикнометры споласкивали этиловым спиртом и повторно просушивали 260-270°C. Затем взвешивали с пробкой с точностью до 0.0002 г. Этиловый спирт заливали в пикнометры чуть выше метки. Пикнометры термостатировали при 25°C±0.1°C в течение 1-1.5 часов. После этого жидкость доводили до метки с помощью капилляра, пикнометры закрывали крышками и взвешивали. На основании полученных данных определяли вес этилового спирта в объеме пикнометра при 25°C. Высушенный пикнометр наполняли примерно на одну треть объема тщательно перетертым в этиловом спирте и просушенным порошком исследуемого вещества. Пикнометр вместе с порошком взвешивали до постоянной массы, заливали этиловым спиртом выше метки и термостатировали при 25°C±0.1°C в течение 1-1.5 часа. Последующие операции подобны проводимым при определении объема пикнометра. Измерения проводили в двух параллелях. Погрешность определения плотности составляет не более 2%.

Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_{тв} * \rho_{жс}}{m_{жс} + m_{тв} - m_{тв.жс}}, \quad (3.7)$$

где $m_{тв}$ – масса порошка;

$m_{жс}, \rho_{жс}$ – масса и плотность пикнометрической жидкости (спирта);

$m_{тв.жс}$ – масса порошка с пикнометрической жидкостью (со спиртом).

3.1.3.3 Определение объемной плотности образцов

Образцы взвешивали гидростатически, определяя массу образца, погруженного в дистиллированную воду. Для определения объемной плотности образцы в виде таблеток высушивали в сушильном шкафу при температуре (100±2)°C до постоянной массы с погрешностью до 0.001 г. К образцу прикрепляли тонкую проволоку, на которой его подвешивали к крюку коромысла аналитических весов и определяли массу (M_1). Точность, с которой производится определение массы во время опыта, составляет 0.001 г. Определяли массу проволоки (M_2). Образец покрывали тонким слоем лака. После этого образец вместе с

проволочкой взвешивали (M_3). Образец взвешивали в дистиллированной воде (M_4). Для этого проволоку с образцом подвешивали к дужке левой чашки весов. Образец при этом должен быть погружен в стакан с жидкостью под уровень последней и не должен касаться стенок и дна стакана в момент взвешивания. Уровень жидкости в стакане в момент достижения равновесия должен быть приведен к одной и той же отметке для всех образцов. Определяли массу образца, помещенного в жидкость с подвеской.

Объёмную плотность образца рассчитывали по формуле:

$$\rho_0 = \left[\frac{(M_1 - M_2) * \rho_{\text{в}} \rho_{\text{л}}}{(M_3 - M_4) * \rho_{\text{л}} - (M_3 - M_1) \rho_{\text{в}}} \right], \quad (3.8)$$

где ρ_0 – объёмная плотность, г/см³;

M_1 – масса сухого образца с проволокой, г;

M_2 – масса проволоки, г;

M_3 – масса образца с лаком, г;

M_4 – масса образца с лаком в воде, г;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см³, $\rho_{\text{в}} = 1$ г/см³

$\rho_{\text{л}}$ – плотность лака, г/см³, $\rho_{\text{л}} = 0.97$ г/см³

3.1.3.4 Определение полной пористости образцов

Коэффициент полной пористости есть отношение объёма взаимосвязанных и изолированных пустотных каналов к общему объёму образца. Полную пористость образцов, содержащих открытые и изолированные пустотные каналы, рассчитывали по результатам измерения пикнометрической и объёмной плотностей керамики. Расчет коэффициента плотности производили по формуле:

$$П = 100 - (1 - \rho_0 / \rho_{\text{пикн}}) * 100\%, \quad (3.9)$$

где: $П$ – плотность керамики;

ρ_0 – объёмная плотность;

$\rho_{\text{пикн}}$ – пикнометрическая плотность.

3.1.3.5 Методики измерения электропроводности и чисел переноса

Изучение электронного транспорта

4-х контактный метод на постоянном токе

Для измерения общей проводимости преимущественно электронных проводников применяли 4-х контактный метод на постоянном токе. Измеренная таким образом общая электропроводность изучаемых образцов приблизительно равна по величине электронной составляющей проводимости.

На рисунке 1.4 приведена принципиальная электрическая схема измерения электропроводности четырех контактным методом с помощью вольтметра (в качестве которого использовали нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A).

Сопротивление образца определяли по формуле:

$$R_s = \frac{R_e U_s}{U_e}, \quad (3.10)$$

где U_s, U_e – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность σ (См/см) рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{l}{R_s S}, \quad (3.11)$$

где R, l и S – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см²) образца, соответственно.

Из графика зависимости

$$\ln(\sigma T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.12)$$

по углу наклона прямой к оси абсцисс можно найти значение энергии активации проводимости ΔE .

Изучение ионного транспорта

4-х контактный метод

4-х контактный метод использовали для исследования общей проводимости высокопроводящих материалов. Для проведения эксперимента использовали спеченные брикеты в форме параллелепипедов. На одну из отшлифованных поверхностей спеченных брикетов наносили четыре равноотстоящих электрода. Напряжение прикладывали к крайним (внешним) электродам, проводили измерение тока в цепи и измерение падения напряжения между двумя внутренними электродами. Для измерения падения напряжения использовали высокоомный вольтметр. Поскольку в верхней цепи ток не идет, то поляризационные эффекты там не возникают, исключается сопротивление контактов и токоподводов. В этом случае удельная электропроводность определяется выражением:

$$\sigma = \frac{i}{E * d} * K \quad (3.13)$$

где i - сила тока во внешней цепи, А; E - падение напряжение между внутренними электродами, В; K - константа образца, см⁻¹; d -расстояние между электродами, см.

Измерения проводили в интервале температур 200-1000°C в атмосферах различной влажности.

Метод электрохимического импеданса с использованием 2-х контактной ячейки

Изучение электропроводности образцов проводили в двухконтактной ячейке методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне от 1Гц до 3 МГц с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3, автоматизированных импедансметров Z-350М, Z-3000Х, Z-2000 фирмы "Elins". Относительная погрешность измерений составляющих импеданса составляла в среднем 0.3-0.5% (в зависимости от величины измеряемого импеданса и частоты). Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13К2».

Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200-1000°C при варьировании параметров внешней среды (p_{O_2} , p_{H_2O}).

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{уд} = \frac{1}{R} * \left(\frac{l}{S} \right) \quad (3.14)$$

где l – толщина образца (см); S – площадь поверхности поперечного сечения (см²); R – объемное сопротивление образца (Ом), рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

Электрические параметры исследуемых фаз были рассчитаны с использованием компьютерной программы EQUIVCRT в предположении "блочно-слоевой" модели образца, а также с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления паров воды

Исследование транспортных свойств синтезированных фаз проводили при варьировании парциальных давлений паров воды в интервале $p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$. Сухую атмосферу задавали непрерывной циркуляцией воздуха через концентрированную серную кислоту и порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{H_2O}=10^{-5}$ атм). Влажную атмосферу получали барботированием воздуха через насыщенный раствор бромиды калия КВг ($p_{H_2O}=0.02$ атм).

Для предотвращения карбонизации керамики проводилось улавливание углекислого газа. Удаление углекислого газа в сухой атмосфере проводилось с помощью реактива АСКАРИТ, в состав которого входит твердая щелочь, во влажной - с помощью 30 мас. % раствора NaOH.

Промежуточные значения парциального давления паров воды задавали непрерывным барботированием воздуха через насыщенные растворы солей. Значения p_{H_2O} фиксировали с

помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell, предназначенный для измерения относительной влажности от 0 до 90% (с погрешностью 2%) в интервале температур от +60 С до -40°С.

Снятие вольтамперной характеристики

Для снятия вольтамперной характеристики использовали мультиметр Agilent 34401A и магазин сопротивлений МСР-63 класса 0.05. Измерения проводили в интервале рабочих температур от 400 до 700°С при постоянном потоке топливного газа через ячейку, при этом фиксировали значения напряжения на параллельно подключенном вольтметре в зависимости от изменения последовательно подключенного сопротивления, которое меняли в диапазоне от 100 кОм до 100 Ом.

3.1.4 Исследование каталитической активности

Исследование каталитической активности синтезированных фаз проводили для процесса парциального окисления метана, который протекает с образованием синтез-газа, а также в реакциях окисления оксида углерода СО. Для испытаний отбиралась фракция от 0.35 до 0.80 мм в первом случае, и 1.4-1.6 мм во втором. Для исследований образцы готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с заданным размером ячеек.

Реакции проводились в реакторе проточного типа. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси составляло не более 0.2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, нагрузка при этом составляла 4000 мин⁻¹. Состав исходной смеси газов при окислении метана: CH₄ -0.9%, O₂ – 9%, N₂ – 90.1%, скорость подачи смеси – 2.4 л/ч, время контакта – 0.75 с.

Для задания смеси использовались газовые баллоны с N₂, CH₄ и СО (содержание СО – 20.3%, остальное – инертный наполнитель N₂), а так же газометр для задания соотношения газов. Соотношение газов в смеси создавали методом вытеснения газом насыщенного раствора хлорида калия. В газометр вместо воды помещали насыщенный раствор хлорида калия для уменьшения растворимости газов в воде. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

3.2 Изготовление и испытание лабораторных образцов мембран и катализаторов

На основании исследований первого и второго этапа настоящей работы были выбраны составы оксидных материалов с высокими показателями ионной (электронной) или смешанной проводимости, которые использованы для изготовления мембран и их испытания в различных электрохимических устройствах. Далее приведем результаты, описывающие получение и основные характеристики керамических мембран и устройств на их основе.

Мембрана для пароводяного сенсора

Образец состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ получен растворным методом согласно методике, приведенной в разделе 3.1.1. Полученная фаза аттестована методом рентгенофазового анализа. Установлено, что образец однофазный, обладает структурой одинарного перовскита с параметром элементарной кубической ячейки $a=4.19(3) \text{ \AA}$, (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). На рисунке 3.1 представлена рентгенограмма образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$.

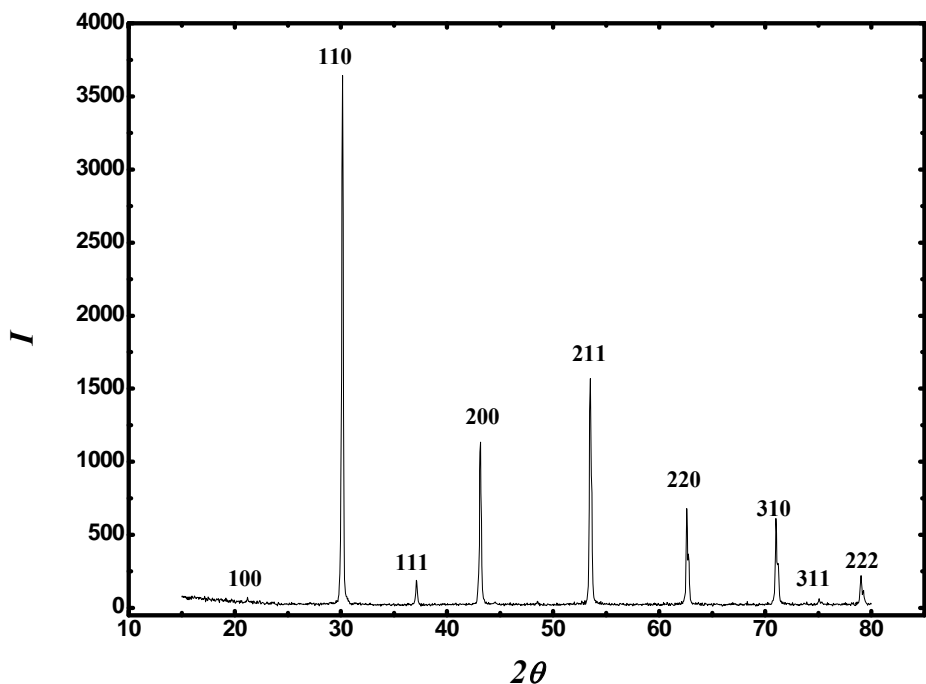


Рисунок 3.1 - Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$

Данные РФА для образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, предварительно обработанного в парах воды, показали, что в процессе диссоциативного внедрения воды в структуру сложного оксида не происходит структурных изменений. Данный факт является благоприятным, поскольку при работе оксида в повышенных парциальных давлениях паров воды в качестве датчика влажности не будет наблюдаться растрескивания керамики. Кроме того, длительная обработка образца при повышенных парциальных давлениях паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.02 \text{ атм}$) не привела к гидролизному разложению фазы, образец оставался однофазным.

Для последующих испытаний методом магнитно-импульсного прессования получена плотная керамика.

С целью установления предельных концентраций воды, поглощенной образцом, а также обратимости процессов гидратации-дегидротации были проведены термические исследования в атмосфере влажного воздуха в процессе циклирования нагрев-охлаждение. Для исследуемой фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ наблюдались обратимые изменения массы. Данные масс-спектрометрии показали, что эти эффекты связаны с процессами удаления-внедрения воды, других возможных летучих веществ (CO_2 , O_2) не было обнаружено. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом.

На рисунке 3.2 представлены данные ТГ и масс-спектрометрии для образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Изменения массы образца были пересчитаны на количество моль воды, приходящихся на формульную единицу сложного оксида. Из представленных данных видно, что основная потеря массы наблюдалась в интервале температур 200-400°C, незначительные потери массы происходили в области от 400°C до 1000 °C. Выше 1000°C масса исследуемого образца стабилизировалась. При охлаждении образец полностью восстанавливал исходное значение массы.

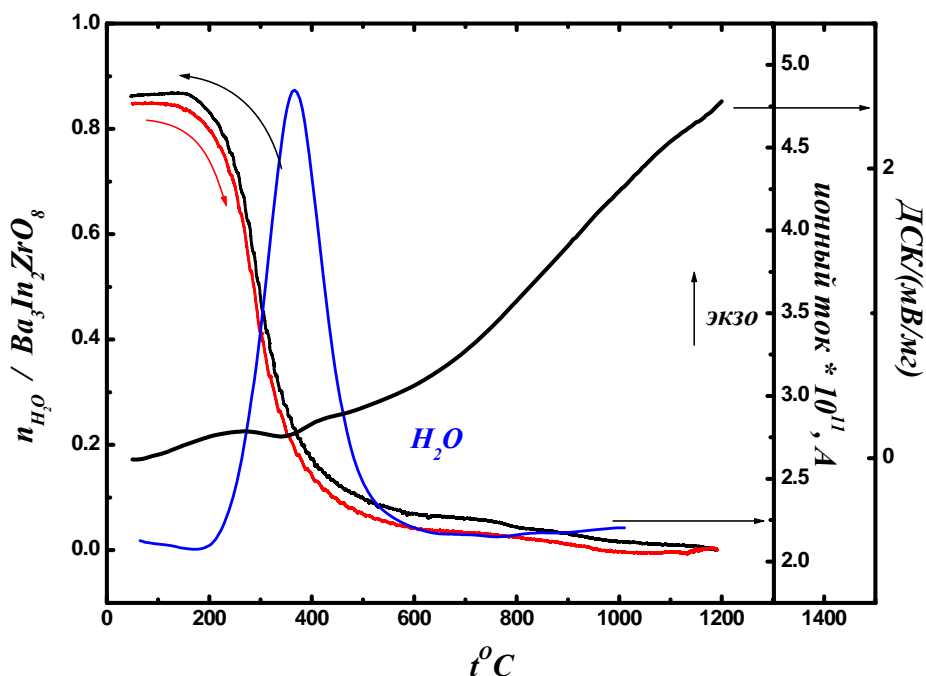


Рисунок 3.2 - Данные термогравиметрического, масс-спектрометрического анализа и ДСК для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$

Термоциклирование образца в сухой атмосфере не приводило к изменениям массы, что подтверждает, что эффектов, связанных с выделением-поглощением кислорода не происходит.

Полученные результаты позволили установить температурные интервалы процессов гидратации-дегидратации, другими словами, температурную область работы образца как датчика влажности. По ним можно выделить рабочий интервал температур 150-500°C.

Далее для фазы $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ проведена аттестация по электрическим свойствам. Основные первичные измерения проведены при двух граничных интервалах влажности, в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-4}$ атм) и влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=10^{-2}$ атм), что позволяет выявить максимальный предел чувствительности проводимости при смене влажности.

На рисунке 3.3 представлены годографы импеданса, полученные в атмосфере сухого и влажного воздуха. Спектр состоит из двух полуокружностей: первая (высокочастотная область) выходит из начала системы координат и отражает объемные свойства образца, вторая (низкочастотная область) была отнесена к процессам, происходящим на границах зерен поликристаллического образца. Для расчета использовали значение сопротивления, полученное путем экстраполяции первой полуокружности на ось абсцисс, и отражающее объемные свойства образца.

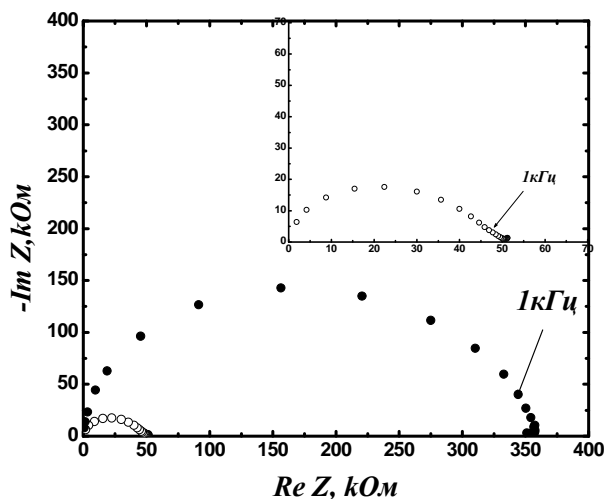


Рисунок 3.3 - Годографы импеданса, полученные в сухой (•) и влажной (○) атмосфере для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$

Температурная зависимость общей электропроводности представлена на рисунке 3.4. Видно, что величина общей проводимости для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ достаточно высока. Высокотемпературные участки зависимостей, полученные в сухой атмосфере, хорошо линейризуются и характеризуются энергией активации 0.82эВ, что является характерным для кислородно-ионного переноса в перовскитоподобных фазах. Значения общей проводимости,

полученные в области низких температур, описывают состояние системы при заданном значении парциальных давлений паров воды ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-4}$ атм). Как видно, происходит небольшое выполаживание зависимостей и понижение энергии активации, что, вероятно, связано с появлением небольшого вклада протонной проводимости.

Исследования общей проводимости во влажной атмосфере показали, что в области высоких температур также наблюдается прямолинейная зависимость с энергией активации 0.82 эВ. При температуре ниже 700°C наблюдалось увеличение значений общей электропроводности по сравнению со значениями, полученными в сухой атмосфере. Различия в значения общей электропроводности для сухой и влажной атмосфер при 350°C составило около 0.95 порядка величины для $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Чувствительность электропроводности к присутствию паров воды в газовой фазе говорит о возможности реализации протонного переноса в данных фазах. При температурах ниже 450°C наблюдается понижение энергии активации до 0.52 эВ, что, вероятнее всего, говорит о переходе от доминирующего кислородно-ионного переноса к протонному.

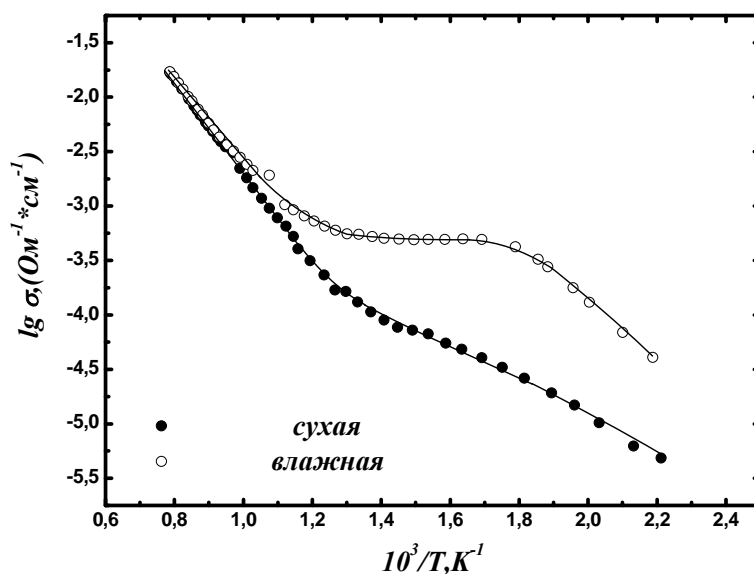


Рисунок 3.4 - Политермы проводимости для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, полученные в атмосферах различной влажности воздуха

Таким образом, по представленным данным можно выделить температурную область, в которой реализуется наибольшая чувствительность проводимости к присутствию паров воды в газовой фазе – это $150\text{-}400^\circ\text{C}$.

Одной из важных транспортных характеристик твердотельного сенсорного материала является коэффициент диффузии. В связи с этим актуальным является исследование процессов, протекающих при контакте образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ с влагосодержащей атмосферой.

Данный аспект представляет большой интерес, поскольку дает основу для понимания механизмов транспорта в материалах данного структурного класса. А также открывает перспективу применения материалов на основе структурно-разупорядоченных фаз в качестве элементов высокотемпературных пароводяных сенсоров.

В рамках представленной работы исследована внутрифазная химическая диффузия воды для состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Изучалась релаксационная зависимость общей электропроводности при стадийной смене парциальных давлений паров воды над образцом. Исследования проводили в интервале температур 420-150°C и парциальных давлений паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-2}$ атм. Для корректной обработки полученных релаксационных профилей и расчета коэффициентов химической диффузии использовались узкие интервалы парциальных давлений паров воды для выполнения условия $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$.

Расчет коэффициентов химической диффузии проводили согласно уравнению (3.15) для каждого релаксационного профиля проводимости. Для расчета использовалось приближение «малых времен», поскольку выполняется условие $\tau \ll l^2 / \tilde{D}$. В рамках данного приближения уравнение (3.15) может быть записано следующим образом:

$$\frac{\sigma_\tau}{\sigma_\infty} = 2 \left(\frac{\tilde{D}\tau}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n i(\text{erfc} \frac{nl}{(\tilde{D}\tau)^{\frac{1}{2}}}) \right\} \quad (3.15)$$

Путем математических преобразований и, используя граничные условия ($\text{erf}(0)=0$ и $\text{erf}(\infty)=1$), получаем:

$$\frac{\sigma_\tau - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{2}{l} \sqrt{\frac{\tilde{D}\tau}{\pi}} \quad (3.16)$$

Согласно полученному уравнению в координатах $\ll \frac{\sigma_\tau - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \gg - \tau^{\frac{1}{2}}$ реализуется прямолинейная зависимость для начального участка. На рисунке 3.5 представлен пример обработки экспериментальных данных. Коэффициент химической диффузии может быть рассчитан по тангенсу угла наклона в соответствии с формулой:

$$\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{tg} \alpha)^2 l^2 \pi}{4} \quad (3.17)$$

Отметим, что обработка релаксационных профилей проводилась во всем исследуемом интервале $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

На рисунке 3.6 представлены рассчитанные значения коэффициентов химической диффузии в зависимости от парциального давления паров в газовой фазе. Наблюдается рост коэффициента диффузии с увеличением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ над образцом.

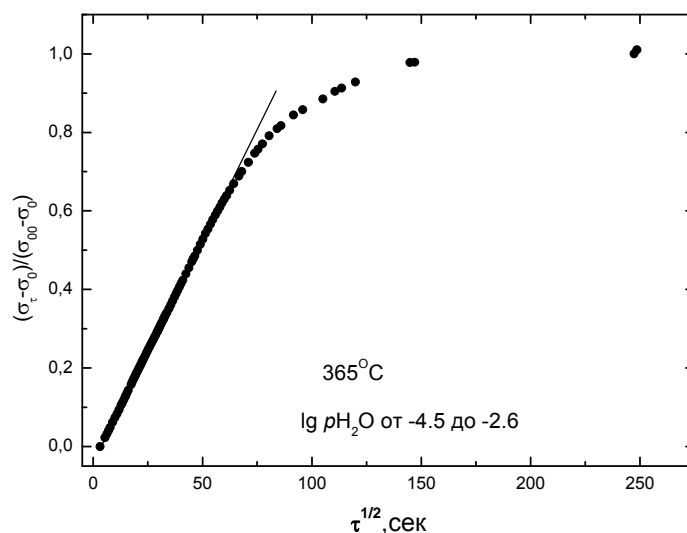


Рисунок 3.5 - Пример обработки экспериментальных данных, полученных из релаксационной зависимости $\sigma(\tau)$ для образца $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$

Для анализа концентрационной зависимости $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, график перестраивался в координатах $\lg \tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}$, т.е. в зависимости от количества внедряющейся воды в структуру сложного оксида (рисунок 3.7). Для этого были проведены термогравиметрические исследования в условиях дискретного повышения $p\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 3.8 представлена зависимость рассчитанного количества внедрившейся воды на формульную единицу сложного оксида от парциального давления паров воды над образцом.

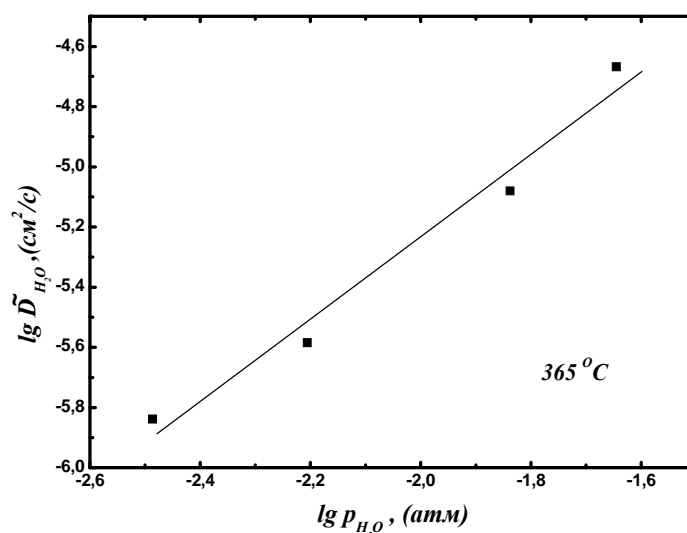


Рисунок 3.6 - Зависимость коэффициента химической диффузии воды от парциального давления паров воды над образцом $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$

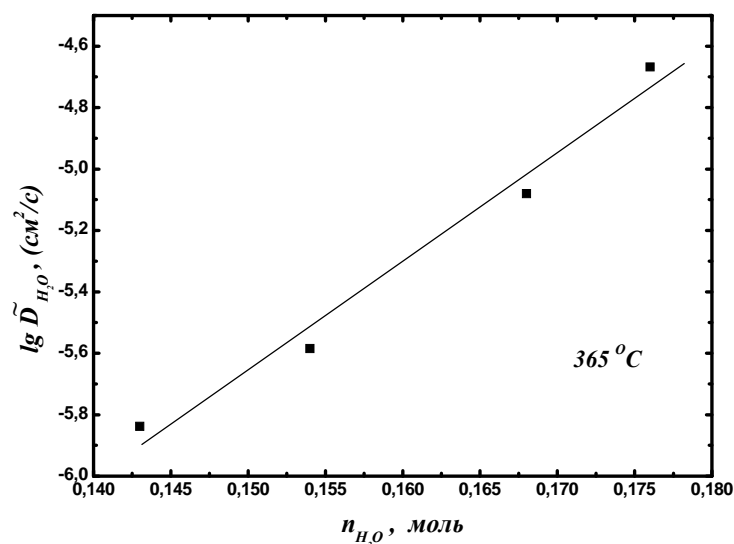


Рисунок 3.7 - Зависимость коэффициента химической диффузии воды от количества внедрившейся воды

Из представленного графика видно, что наблюдается тенденция увеличения \tilde{D}_{H_2O} при увеличении количества воды, внедряющейся в структуру сложного оксида. Аналогичные изотермы были получены в температурном интервале 420-250°C.

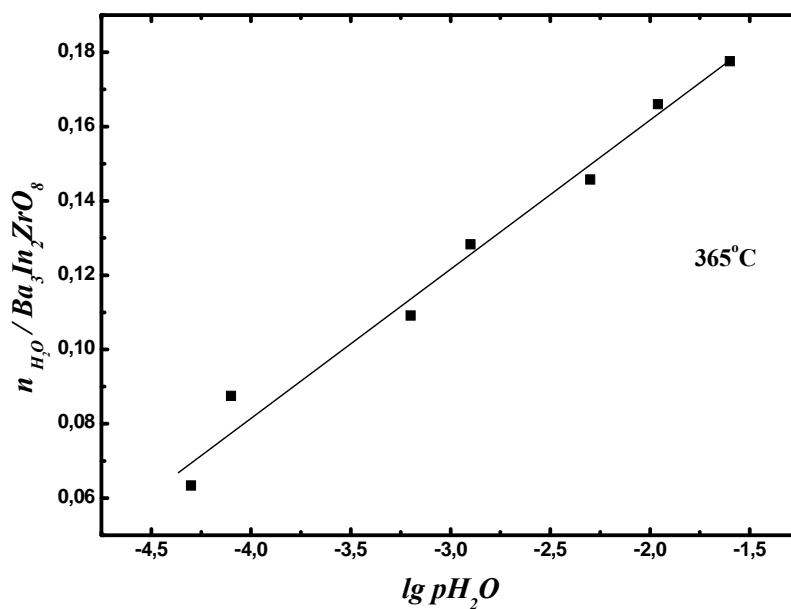


Рисунок 3.8 - Рассчитанное количество внедряющейся воды в зависимости от p_{H_2O}

Для построения температурной зависимости \tilde{D}_{H_2O} использовались данные, полученные при одинаковом парциальном давлении паров воды в газовой фазе $p_{H_2O} = 2.5 \cdot 10^{-2}$ атм, т.е. для условий, обеспечивающих наибольшие концентрации протонов. В

данном случае представленная экспериментальная зависимость $\tilde{D}_{H_2O} = f(T)$ характеризуется энергией активации 0.37 эВ (рисунок 3.9). На рисунке для сравнения также представлены температурные зависимости коэффициентов химической диффузии воды для перовскитоподобных кислороддефицитных фаз с близкой структурой $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и $Sr_6Ta_2O_{11}$ [1,2].

Несмотря на близкие энергии активации, коэффициенты химической диффузии для исследуемого в данной работе состава $Ba_3In_2ZrO_8$ лежат на два порядка выше. То есть, среди известных кислород-дефицитных структур исследуемая фаза обладает лучшими транспортными характеристиками.

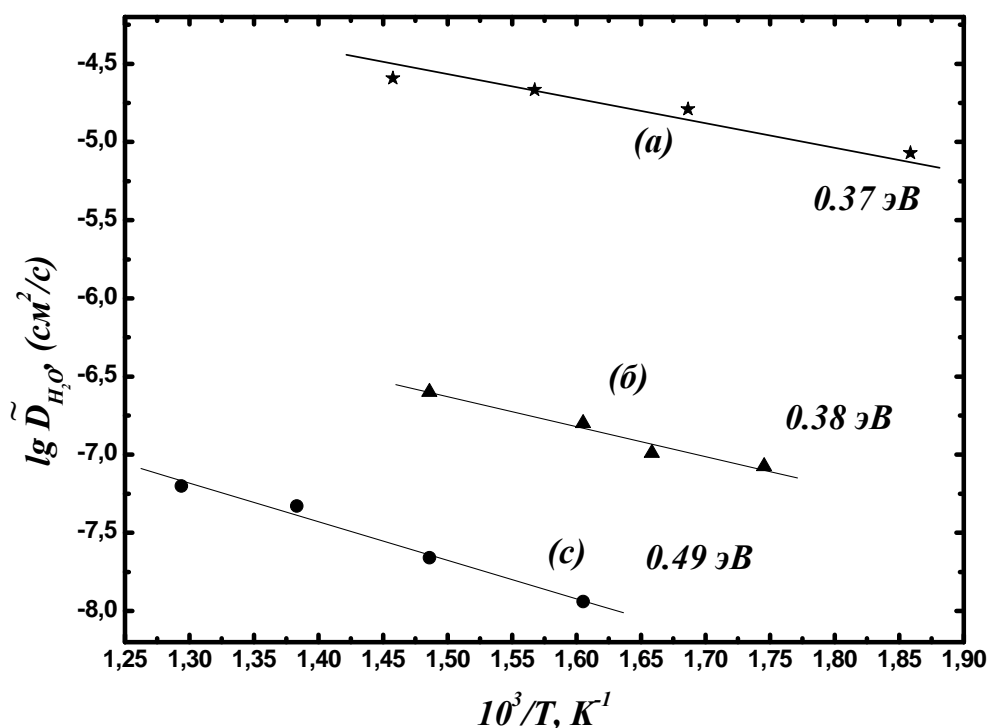


Рисунок 3.9 - Температурные зависимости коэффициента химической диффузии для (а) $Ba_3In_2ZrO_8$, (б) $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и (с) $Sr_6Ta_2O_{11}$

В результате для полученной и аттестованной по структурным и транспортным характеристикам керамики $Ba_3In_2ZrO_8$ проведены *тестовые испытания в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора* резистивного типа. Как следует из представленного выше материала, выбор данного состава обусловлен высокой чувствительностью электропроводности к присутствию паров воды в газовой фазе, способностью к обратимому диссоциативному поглощению воды со значимыми величинами,

близкими к максимальному (теоретическому) пределу гидратации и отсутствию фазовых переходов, а также высокими коэффициентами диффузии воды.

Измерения проводились в температурном интервале 150-450°C и интервале $p_{H_2O} = 3,2 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-2}$ атм. На рисунке 3.10 представлены изотермы проводимости. С возрастанием парциального давления паров воды над образцом, наблюдается повышение общей проводимости. Во всем исследуемом интервале температур зависимости носят линейный характер и пропорциональны $\sim (\lg p_{H_2O})^{1/3}$, нарушений линейного хода зависимости не наблюдалось. Циклирование образца при смене влажности показало хорошую обратимость значений общей проводимости (рисунок 3.11).

Тестовые испытания проводились в течение ~2000 часов, исследуемый образец состава $Ba_3In_2ZrO_8$ показал стабильные, воспроизводимые характеристики, высокую чувствительность, малые времена отклика.

Таким образом, данный состав может быть рекомендован как мембрана для пароводяного сенсора.

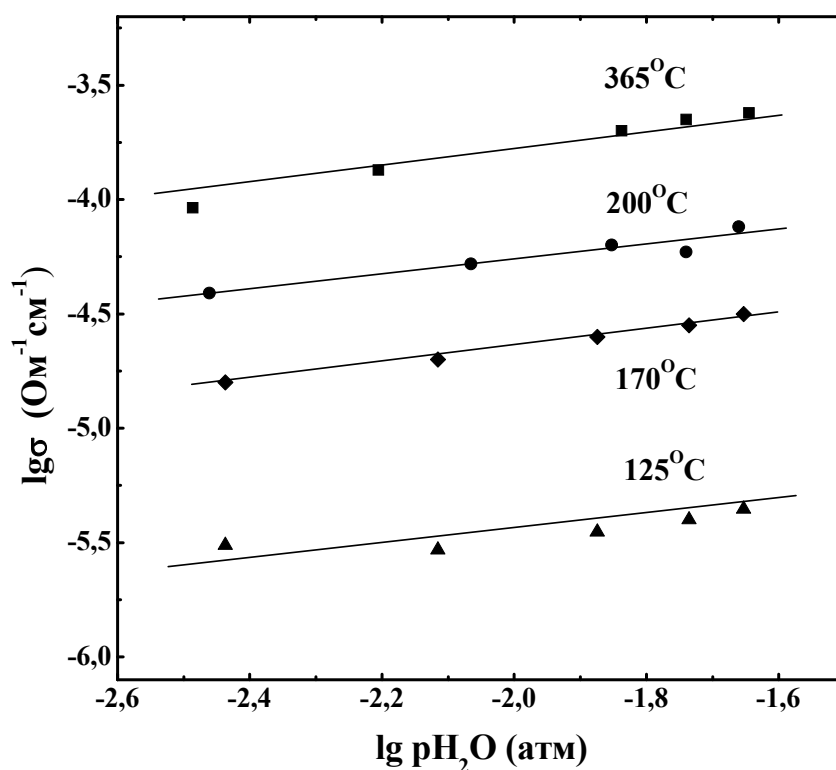


Рисунок 3.10 - Изотермы проводимости для фазы $Ba_3In_2ZrO_8$, полученные при ступенчатом повышении парциального давления паров воды

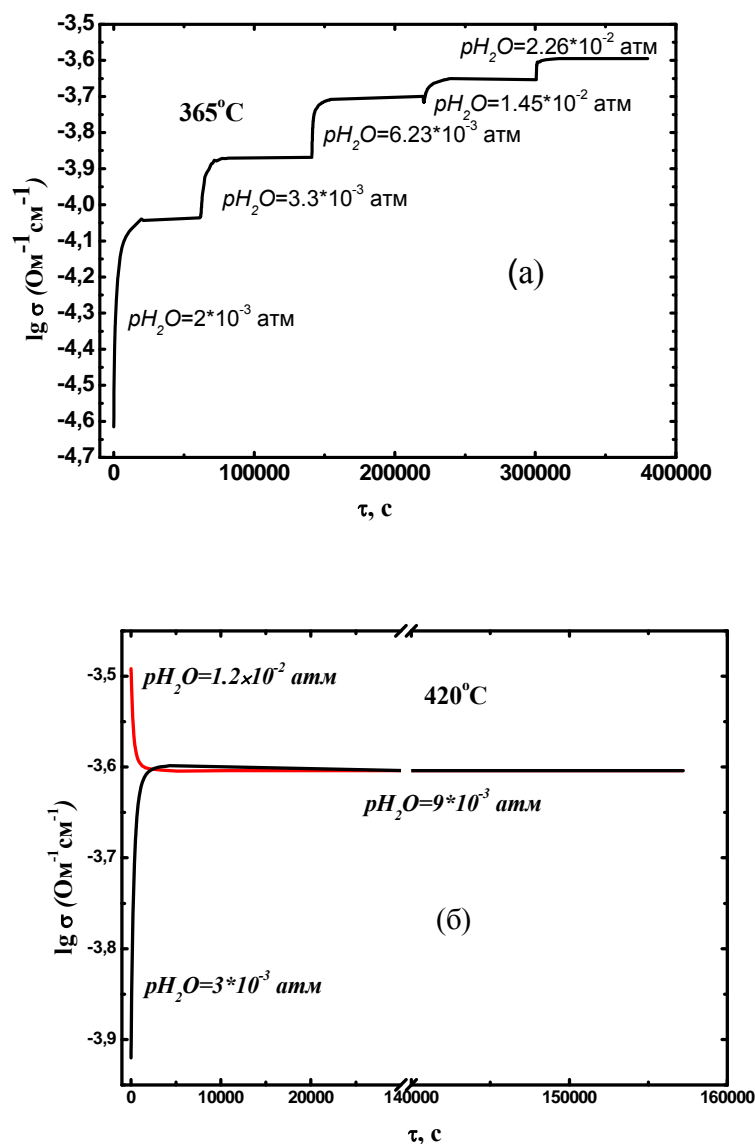


Рисунок 3.11 - Релаксационные зависимости проводимости $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$, полученные при ступенчатом повышении парциального давления паров воды (а) и при смене влажности (б).

Мембрана электролита BIFEVOX в составе топливного элемента

Как было показано на предыдущих этапах работы, из всех соединений семейства BIMEVOX, наиболее перспективным с точки зрения термической устойчивости и проводящих характеристик является состав $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX). Поэтому проведена апробация этого материала как электролита для топливного элемента.

Образцы твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.25, 0.3$) были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров. С помощью РФА установлено, что они относятся к тетрагональной γ -модификации BIMEVOX и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Кристаллографические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

X	$a \pm 0.001 \text{ \AA}$	$b \pm 0.001 \text{ \AA}$	$c \pm 0.005 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}^3$
0.25 (т/ф синтез)	3.924	3.924	15.456	238.1
0.3 (т/ф синтез)	3.925	3.925	15.511	238.6
0.25 (пиролиз ПСК)	3.919	3.919	15.472	239.6
0.3 (пиролиз ПСК)	3.917	3.917	15.486	237.7

Подготовку брикетов перед спеканием проводили прессованием на ручном прессе и с использованием магнитно-импульсного прессования. Для эксперимента было получено 2 вида образцов. Первый - образцы в виде диска диаметром 9 мм и толщиной 1 мм. Второй тип – образцы в виде бруска с длиной 30 мм, шириной 3 мм и высотой 4 мм. Они были использованы для создания макетов топливного элемента различной конструкции.

Спекание мембран $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ с целью получения газоплотной керамики проводили в температурном режиме, представленном в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Температурный режим отжига таблеток BIFEVOX 0.3.

№ стадии	Температурный режим, °C	Скорость нагрева, °C/ч	Время выдержки, ч
1	20 - 460	100	—
2	460 - 520	50	—
3	520	—	1
4	520 - 850	100	—
5	850	—	6
6	850 - 540	100	—
7	540 - 400	50	—
8	400 - 20	100	—

Программа термической обработки объясняется, исходя из результатов по термической устойчивости образцов. На дилатометрических кривых для составов, принадлежащих γ -модификации, не наблюдается фазовых переходов, соответствующих смене симметрии кристаллических модификаций. Переход с незначительным изменением объема при 519.9°C и 525.4°C, соответственно при нагревании, при 462.7 и 448.6°C на кривой охлаждения можно отнести к переходу из γ в γ' -модификацию, без изменения симметрии решетки. Поэтому для получения плотной керамики и предотвращения растрескивания таблеток была применена многоступенчатая программа с выдержкой и медленной скоростью нагрева в температурных интервалах, соответствующих переходу $\gamma \leftrightarrow \gamma'$. Не зависимо от условий получения брикетов и температуры спекания, плотность образцов имеет примерно

одинаковые значения и близка к теоретически рассчитанным значениям. Пористость керамики составляет в среднем величину порядка 3-5%.

Далее проведена аттестация образцов по транспортным свойствам. Как было показано в [3], для кислородных концентрационных ячеек твердых электролитов BIMEVOX (где $Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta$), система с примыкающими платиновыми электродами не работает при $500^{\circ}C$, хотя индекс кислород-ионного транспорта при этой температуре остается неизменным. В статье было предложено заменить платиновые электроды на электроды типа $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$. Поэтому в настоящей работе проведено исследование проводимости BIFEVOX с различными электродами. В одном случае в качестве электродов использовали Pt. В другом случае методом послойного прессования были получены композиты составов $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 + Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta} / Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta} / La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 + Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$ с соотношением $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 + Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$ (2:1). Импедансные диаграммы, полученные для композитов, по форме идентичны диаграммам, полученным с платиновыми электродами, и описываются теми же эквивалентными схемами. Полученные из импедансных измерений температурные зависимости проводимости твердых растворов $Bi_4Fe_{0.3}V_{1.7}O_{11-\delta}$, синтезированных различными способами и с различными электродами, представлены на рисунках 3.12, 3.13.

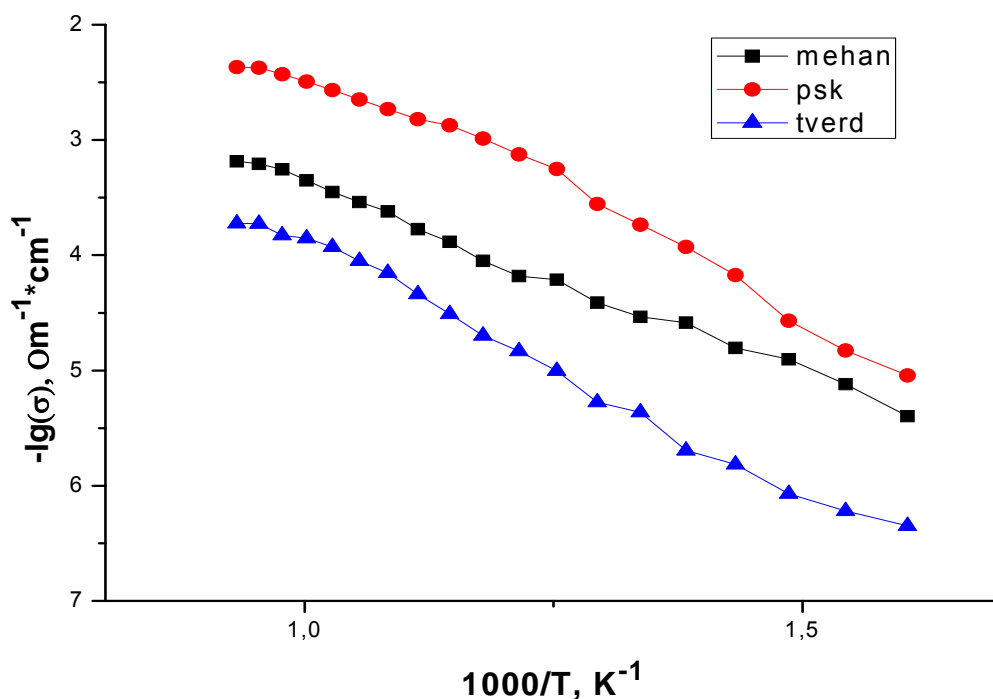


Рисунок 3.12 - Температурная зависимость электропроводности $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$, синтезированного различными способами, с Pt электродами.

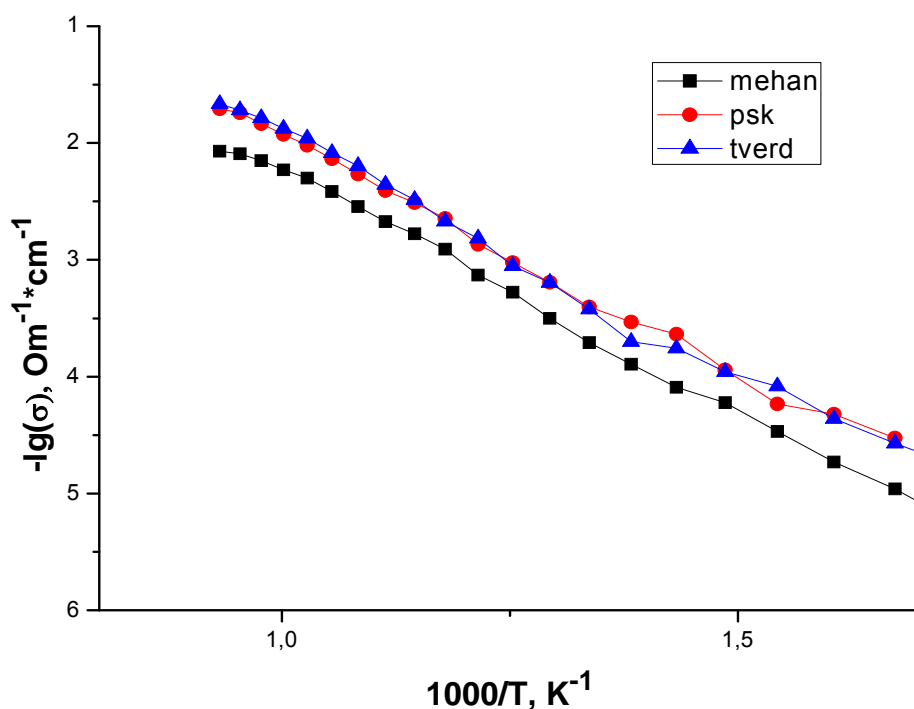


Рисунок 3.13 - Температурная зависимость электропроводности композита состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, соотношение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (2:1), Состав $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ синтезирован различными способами.

Из приведенных зависимостей видно, что при использовании композитных электродов величина электропроводности существенно меньше зависит от метода синтеза и выше на 1-2 порядка, чем с использованием платиновых электродов.

Для выявления возможного взаимодействия материала электролита и электрода проведены электронно-микроскопические исследования спрессованных и отожженных композитов при различном соотношении $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ к $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ и термические отжики смесей порошков того же состава.

На рисунке 3.14-3.15 приведены изображения скола брикета композита с соотношением компонентов (2:1), полученные в отраженных электронах, а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Bi, V, La и демонстрирующие распределение этих элементов. В таблице 3.3 – содержание элементов, рассчитанное из данных рентгеновского микроанализа. Аналогичные результаты получены для соотношения компонентов в композите (1:1). Данные приведены на рисунке 3.16 и в таблице 3.4.

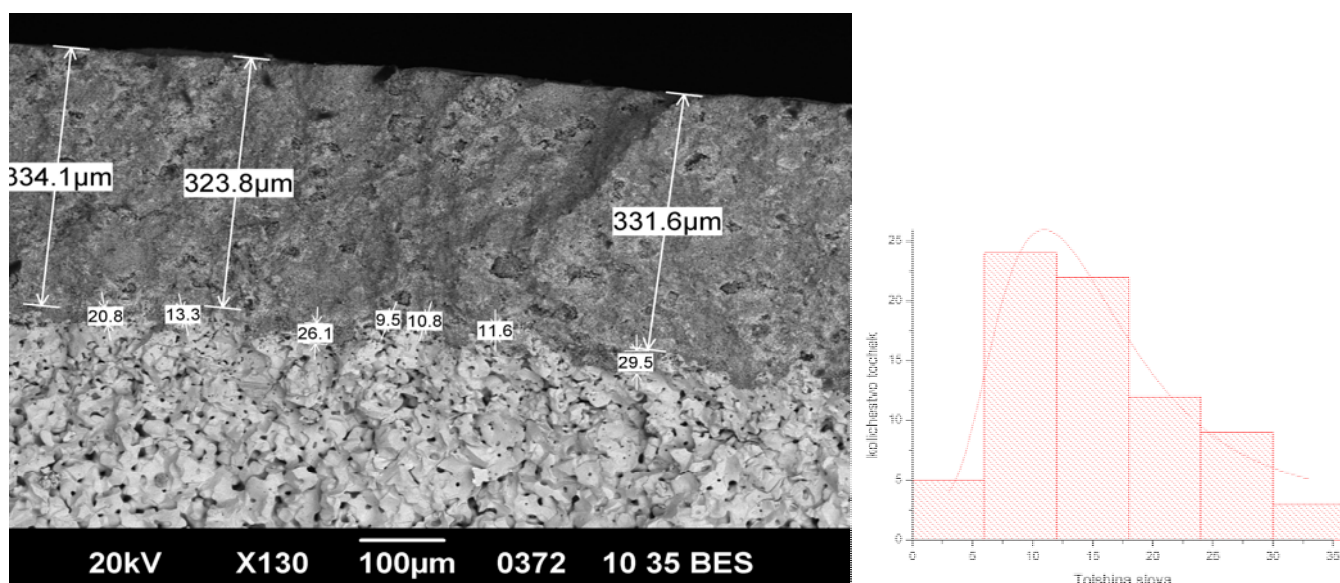


Рисунок 3.14 - Поперечный скл таблетки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ / $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, общий вид, с соотношением $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (2:1) и толщина промежуточного слоя

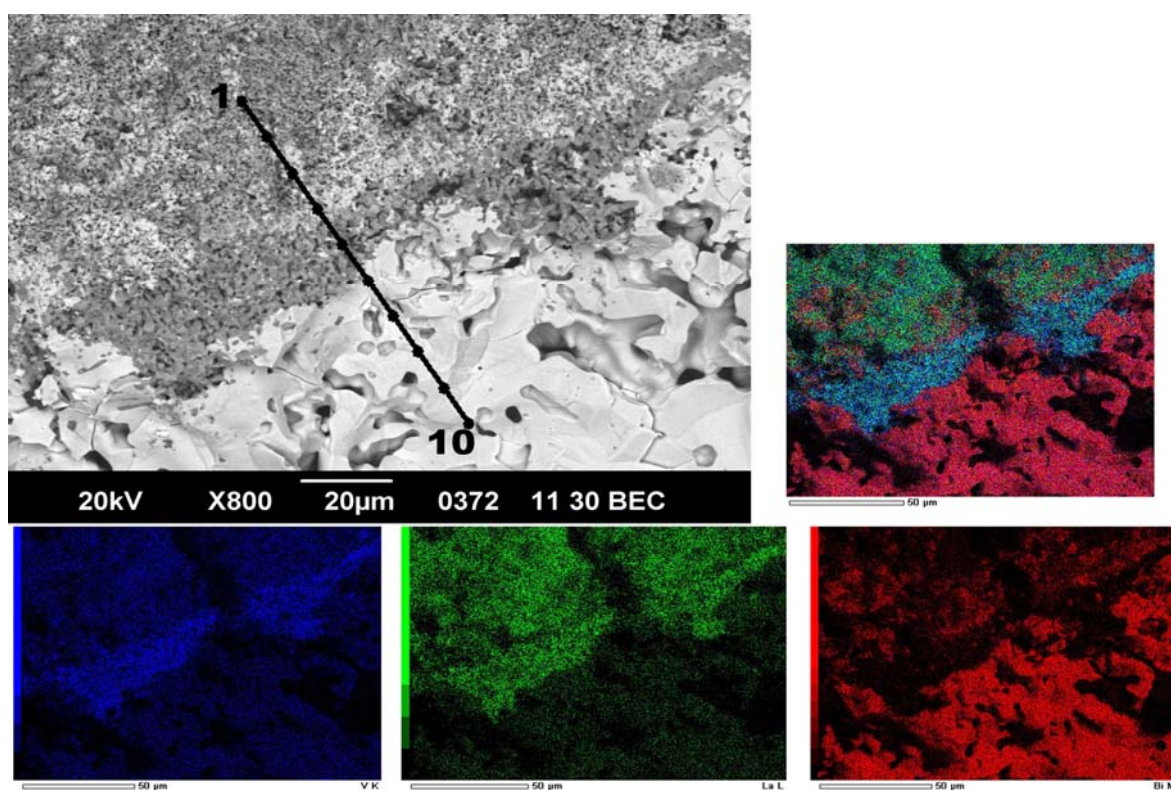


Рисунок 3.15 - Изображение скла таблетки, полученное в отраженных электронах, а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Bi, V, La и демонстрирующие распределение этих элементов. Справа приведена картина наложения сигналов от отдельных элементов.

Таблица 3.3 Данные рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям, при последовательной съемке по точкам.

	La, at. %	Sr, at. %	Co, at. %	V, at. %	Fe, at. %	Bi, at. %	Расстояние, мкм
1	38.21	3.47	54.28			4.04	0.0
2	32.96	23.49	35.07			8.48	11.1
3	45.19	2.33	46.75			5.73	22.2
4	37.78	8.53	31.12		2.76	19.81	33.3
5	22.13	28.95	9.85	37.45		1.61	44.4 (межсл. гр.)
6	11.38	6.79		22.34		59.50	55.5
7			4.75	15.19	5.37	74.69	66.7
8			2.04	20.14	3.64	74.19	77.8
9				21.18	5.73	73.10	88.9
10				24.19	5.67	69.42	100.0

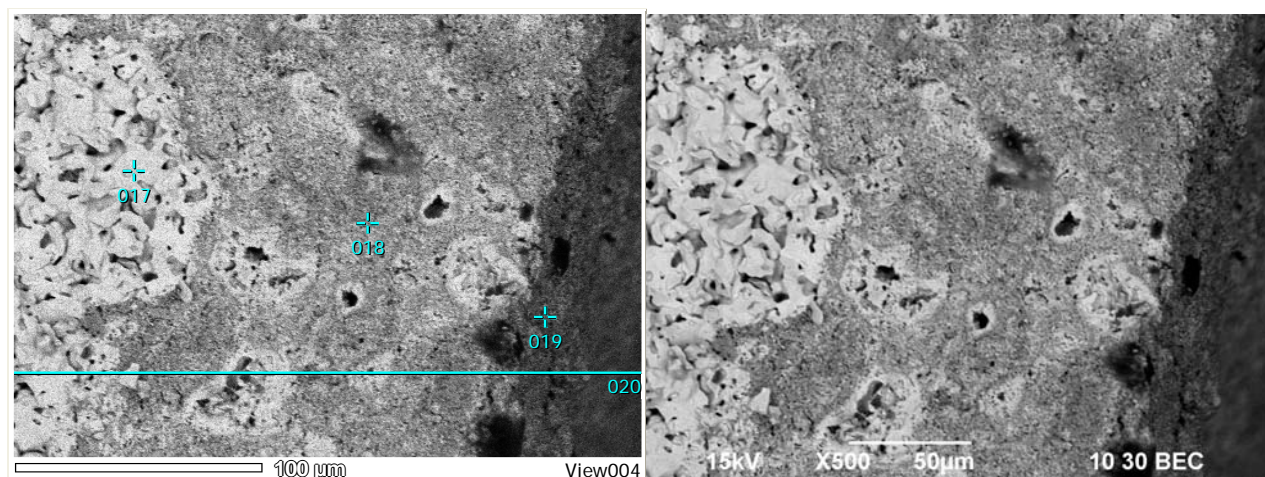


Рисунок 3.16 - Поперечный скол таблетки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, общий вид, с соотношением $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (1:1).

Таблица 3.4 Данные рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям, при последовательной съемке по точкам.

№	Bi, at. %	V, at. %	Co, at. %	Fe, at. %	Sr, at. %	La, at. %
17	63.09	25.99	2.79	6.09	2.04	-
18	12.95	8.92	30.93	1.91	10.43	34.87
19	13.01	9.22	35.43	-	13.73	28.61

Как видно из представленных данных на границе электрод / электролит образуется межслоевая граница, толщина которой варьируется от 4 до 32 мкм, среднее значение составило 15 мкм. В состав границы входят лантан, стронций, кобальт, ванадий, и, в существенно меньшей степени, висмут. Для установления возможного фазового состава границы проведены отжики смесей порошков кобальтита лантана-стронция и BIFEVOX.

После каждой стадии отжига образцы подвергались РФА. Полученные результаты сведены в таблице 3.5. Как видно из таблицы, при 750°C кобальтит лантана-стронция и BIFEVOX реагируют между собой с образованием ряда промежуточных продуктов.

Элементный состав продуктов, определенный РФА, и состав межслоевой границы, определенный с помощью РЭМ, по соотношению компонентов, близки между собой. Таким образом, из-за взаимодействия компонентов электрода и электролита нежелательно использовать кобальтиты лантана-стронция как электроды для BIFEVOX при температурах выше 750°C.

Таблица 3.5 Фазы, образующиеся при последовательном отжиге $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ в соотношении (2:1) и (1:1).

T, °C	Фазы
500	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
600	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
700	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$
750	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$, LaVO_4 , $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$
800	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, LaVO_4 , $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$
840	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.97}$, LaVO_4 , $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$

С точки зрения модификации электропроводящих свойств BIFEVOX представляет интерес создание композита на его основе с использованием нанодисперсного порошка оксида висмута, являющегося хорошим кислородпроводящим материалом.

Нано – порошок Bi_2O_3 был получен методом лазерного испарения. С помощью РФА было установлено, что материал однофазен и представляет собой $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с тетрагональной структурой. На рисунке 3.17-3.18 приведены рентгенограмма и фотографии порошка, полученные с помощью электронного микроскопа.

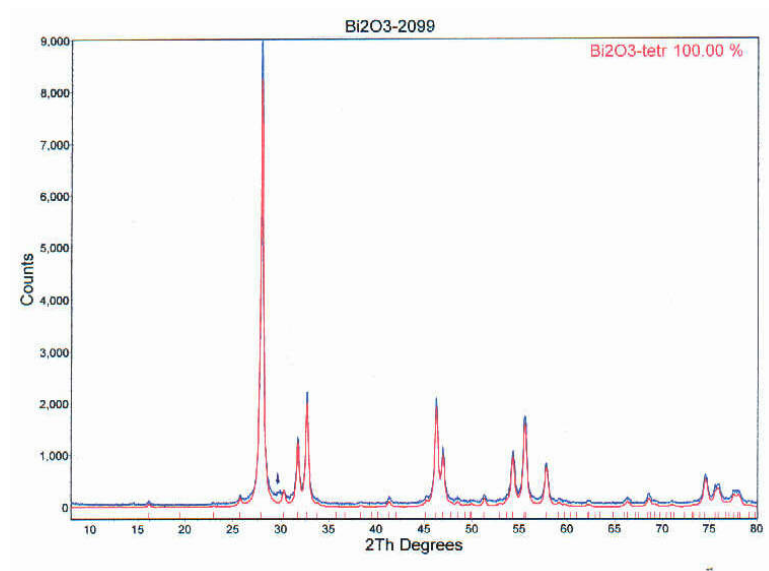


Рисунок 3.17 - Рентгенограмма полученного нано – порошка Bi_2O_3 .

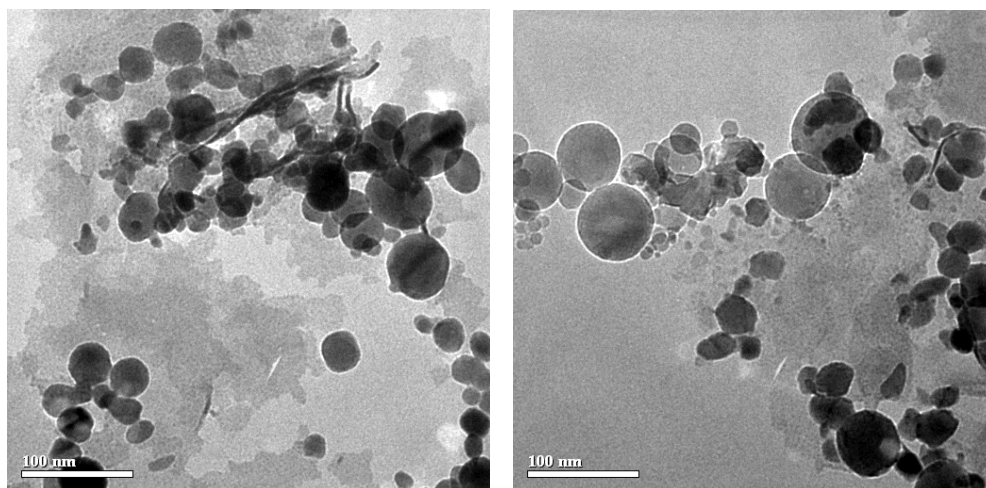


Рисунок 3.18 - Фотографии Bi_2O_3 , полученные с помощью электронного микроскопа.

Композит состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11.8}$ / Bi_2O_3 получен смешением порошков $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11.8}$ и Bi_2O_3 с массовой долей оксида висмута 5 масс.%, 10 масс.%, 15 масс.%. Далее исследуемые порошки перетирали в мельнице в течение 15 минут и отжигали в виде таблеток и брусков при температуре 750°C .

Из данных дилатометрического анализа выявлено, что при спекании образцов не происходит фазовых переходов, а сам процесс наиболее интенсивно протекает в интервале $550\text{--}750^\circ\text{C}$. Для спеченных образцов с помощью РЭМ исследован скол таблетки композита. Результат для состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11.8}$ / 5% Bi_2O_3 приведен на рисунке 3.19. Установлено, что таблетка однородная, пористая. По данным энергодисперсионного микроанализа установлено, что формула исследуемого твердого раствора отвечает составу $\text{Bi}_{4.00\pm 0.04}\text{Fe}_{0.2\pm 0.02}\text{V}_{1.64\pm 0.02}\text{O}_{11.8}$. Наблюдаются несколько заниженные значения содержания железа и ванадия. Однако, при большом увеличении (рисунок 3.20) на сколе таблетки видны включения, контрастные по сравнению с основной фазой, идентифицировать которые не

удалось. Это могут быть либо глубокие поры, либо микровключения другого состава, в частности, содержащие как раз атомы железа и ванадия. С другой стороны, атомы висмута из нанопорошка оксида висмута, могли достроить подрешетку Bi-O в BIFEVOX, и тогда вторая подрешетка оказалась дефицитной по металлам.

Методом импедансной спектроскопии была исследована электропроводность полученных композитов с Pt – электродами и в виде $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3 + \text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + \text{Bi}_2\text{O}_3$. Температурные зависимости электропроводности исследуемых композитов представлены на рисунке 3.21-3.22.

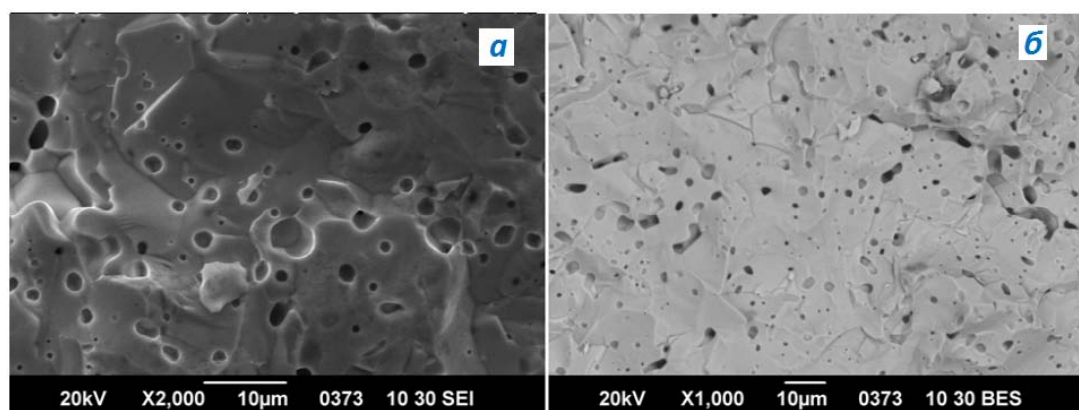


Рисунок 3.19 - Общий вид зерен: а-изображение во вторичных электронах, б-в отраженных электронах.

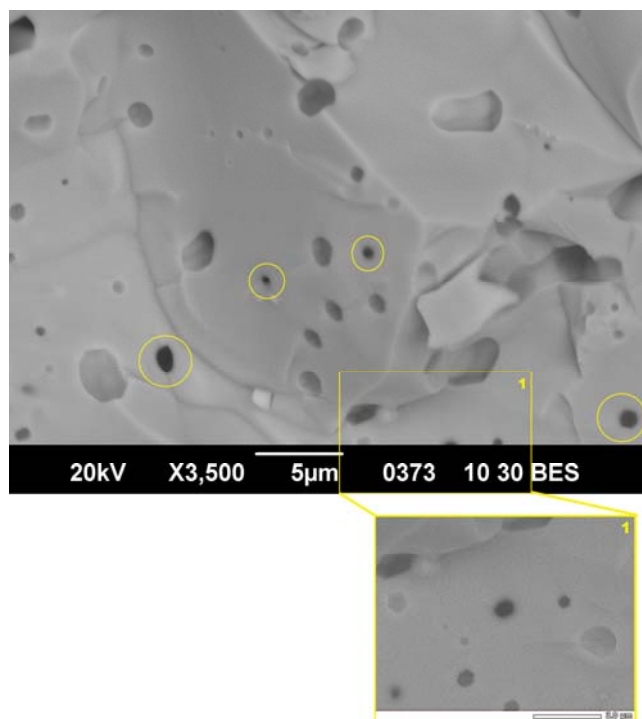


Рисунок 3.20 - Общий вид зерен при более сильном увеличении

Как видно из рисунков, малые количества добавки увеличивают проводимость почти на полтора порядка, не меняя характера температурной зависимости, а с ростом концентрации оксида висмут происходит ее падение.

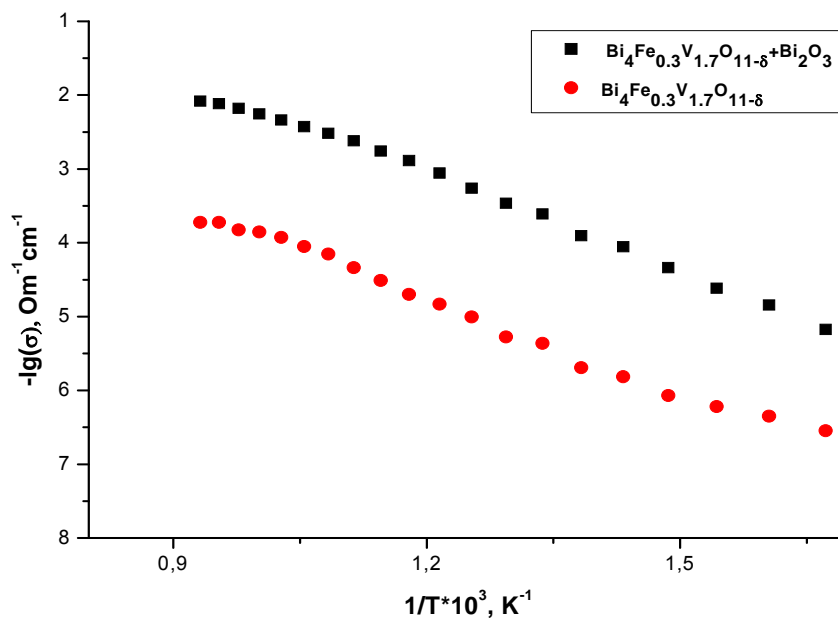


Рисунок 3.21 - Температурная зависимость проводимости для композита и твердого раствора BIFEVOX, с платиновыми электродами.

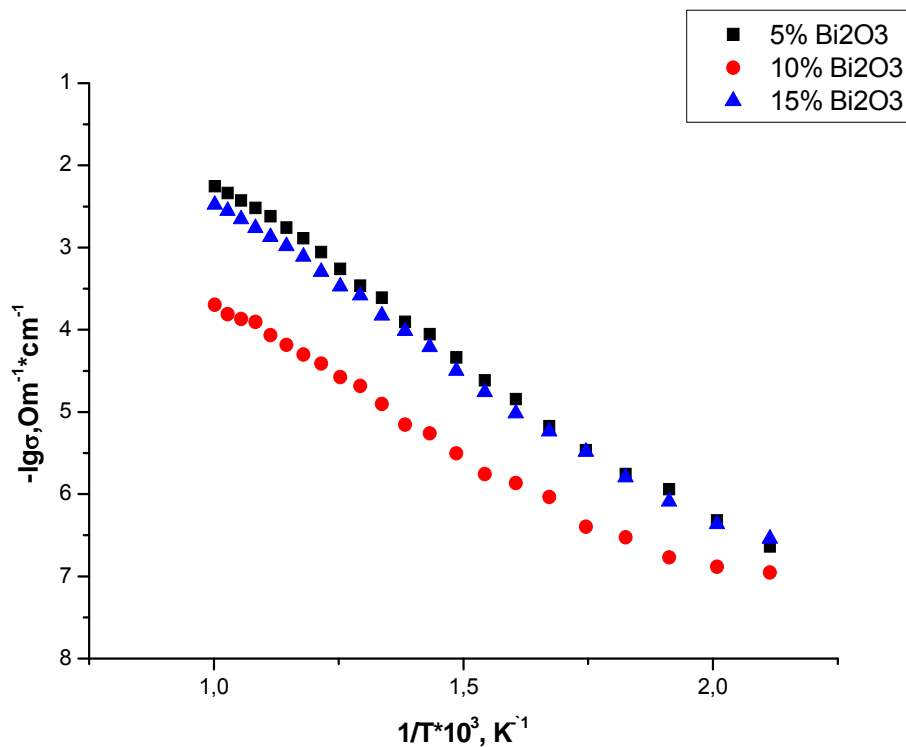


Рисунок 3.22 - Температурная зависимость проводимости для композитов с электродами состава $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 + Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$.

Для проведения модельного эксперимента с мембраной BIFEVOX был осуществлён сбор 3 ячеек, 2 из которых, с конструкционной точки зрения, реализуют плоскую модель топливного элемента, а третья – трубчатую. Отличие первых двух ячеек заключается в использовании различного герметизирующего агента, в качестве которого применялись высокотемпературное стекло и тефлон. В третьей ячейке для герметизации использован силиконовый герметик.

Вид плоской ячейки приведен на рисунке 3.23. Для ее изготовления электролит 1 в виде таблетки тщательно отшлифовывается наждачной бумагой с обеих сторон. Электродные материалы 3 в виде пасты наносятся вместе с платиновыми контактами 2 на электролит методом окрашивания, с последующим отжигом при 750°C в течение 1 часа. Для закрепления полученной таблетки на трубке необходимо приготовить смесь 4 из органического клея с мелкодисперсным высокотемпературным стеклом. Как показано на рисунке 3.23 (б) таблетка крепится таким образом, чтобы верхний электрод (катод) находился в воздушной атмосфере, а нижний (анод) - в среде топливного газа. Для обеспечения стабильного контакта был сконструирован дополнительный механический прижим (рис. 3.23 а). Следующим шагом осуществляется герметизация ячейки. В случае, если в качестве герметизирующего агента выступает тефлон, все действия выполняются аналогично, за исключением стадии нанесения мелкодисперсного высокотемпературного стекла, при этом механический прижим играет несущую роль и непосредственно удерживает тефлоновую прокладку вместе с таблеткой на торце трубки.

В качестве электродов для ячейки с высокотемпературным стеклом использовали $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, основываясь на том, что среди перовскитов ABO_3 этот состав имеет превосходные характеристики электронной и ионной проводимости [3,4]. Замещение La^{3+} на Sr^{2+} позволяет значительно повысить электронную и ионную проводимость, снизить её энергию активации [5]. Замещение кобальта железом улучшает химическую стабильность перовскита в восстановительной атмосфере и одновременно уменьшает электронную проводимость [6]. Кроме того, железо входит в состав электролита BIFEVOX.

В ячейке с тефлоновой прокладкой оба электрода были платиновыми.

При создании ячейки трубчатого типа электролит 1 (рисунок 3.24), имеющий сквозное отверстие по всей длине, своим торцом соединяется с медной трубкой при помощи силиконового герметика 4, как показано на рисунке 3.25. Предварительно внутри бруска закрепляется платиновый контакт 3, выполненный в виде спирали для лучшего контакта с образцом.

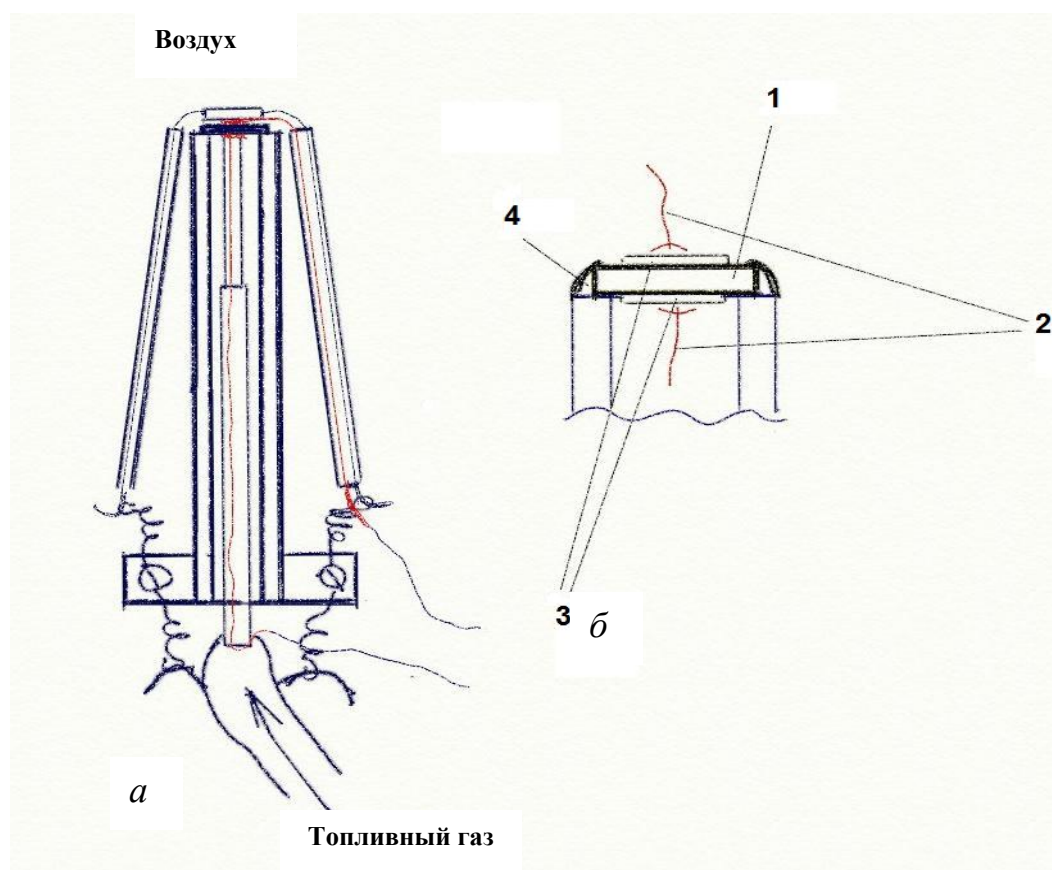


Рисунок 3.23 - *а* – вид ячейки при фронтальном разрезе; *б* – основные части ячейки

На этом же этапе наносятся по методу окрашивания электроды 5, полученные в виде пасты, при этом в качестве внутреннего электрода использовали Pt, а в качестве внешнего - $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. С другого торца к бруску крепится алундовая соломка для более эффективного поддержания желаемой среды внутри бруска. Полученная конструкция затем помещается между нагревательными элементами 2 таким образом, чтобы область герметизации оказались вне зоны нагрева.

С целью герметизации ячейка помещается в печь для нагрева до температуры перехода стекла в вязко-текучее состояние, с непродолжительной выдержкой при температуре 400°C , для удаления органической составляющей герметизирующей смеси. Вблизи температуры перехода стекла в вязко-текучее состояние необходима выдержка в течение 10-15 минут, после чего производится охлаждение до комнатной температуры.

Согласно тому, что температура перехода используемого в данной работе стекла лежит в интервале $790\text{--}810^\circ\text{C}$, нагрев с целью герметизации осуществляли до 800°C с выдержкой на заданной температуре 10 минут.

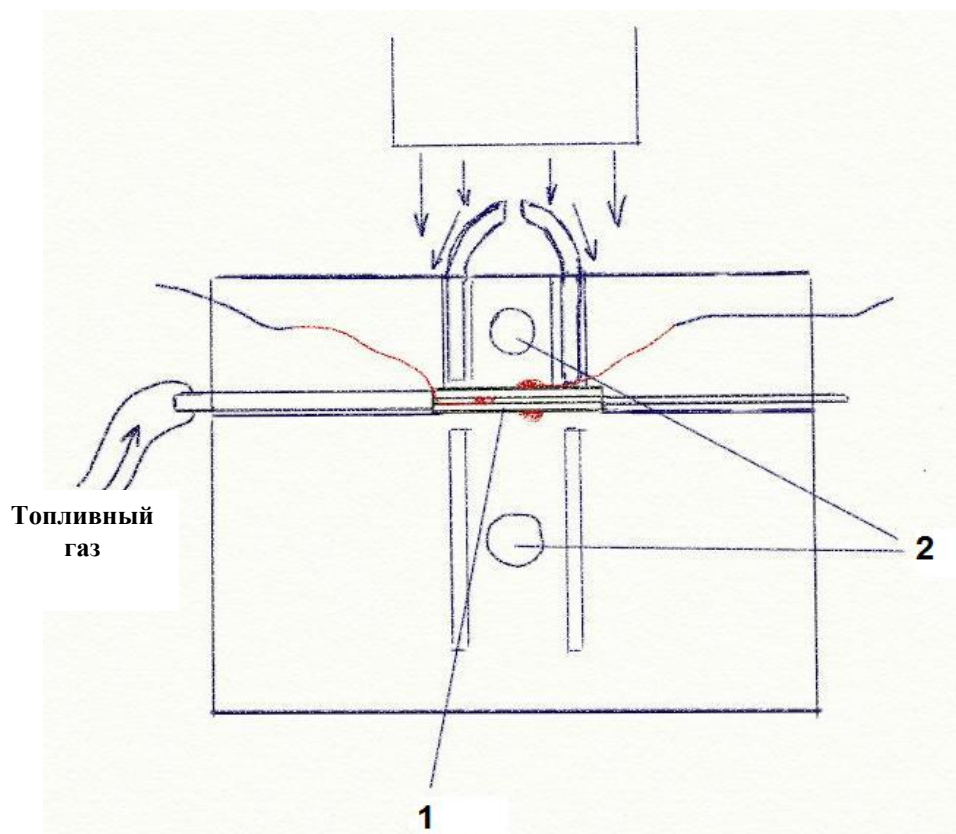


Рисунок 3.24 - Фронтальный разрез ячейки трубчатого типа с силиконовым герметиком в качестве герметизирующего агента

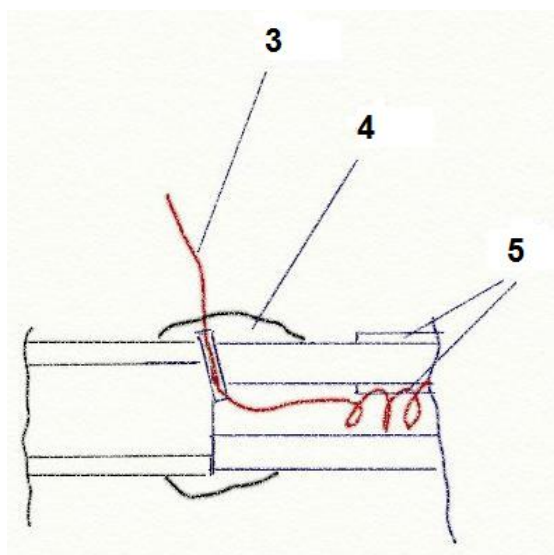


Рисунок 3.25 - Зона герметизации ячейки

Ячейка с тефлоновой прокладкой герметизируется путем нагрева зоны герметизации до 480°C, с последующим охлаждением до рабочей температуры 420°C.

Измерения на ячейке планарного типа. Ячейка с высокотемпературным стеклом.

Для оценки стабильности работы ячейки и её герметичности в качестве анода использовали сложный оксид $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. Проведена оценка работы ячейки,

сняты вольтамперные характеристики (ВАХ) при создании инертной атмосферы внутри ячейки путем непрерывного пропускания газа с низким содержанием кислорода. Зависимости, снятые при пропускании аргона при $T=600^{\circ}\text{C}$ и азота при $T=700^{\circ}\text{C}$ приведены на рисунке 3.26.

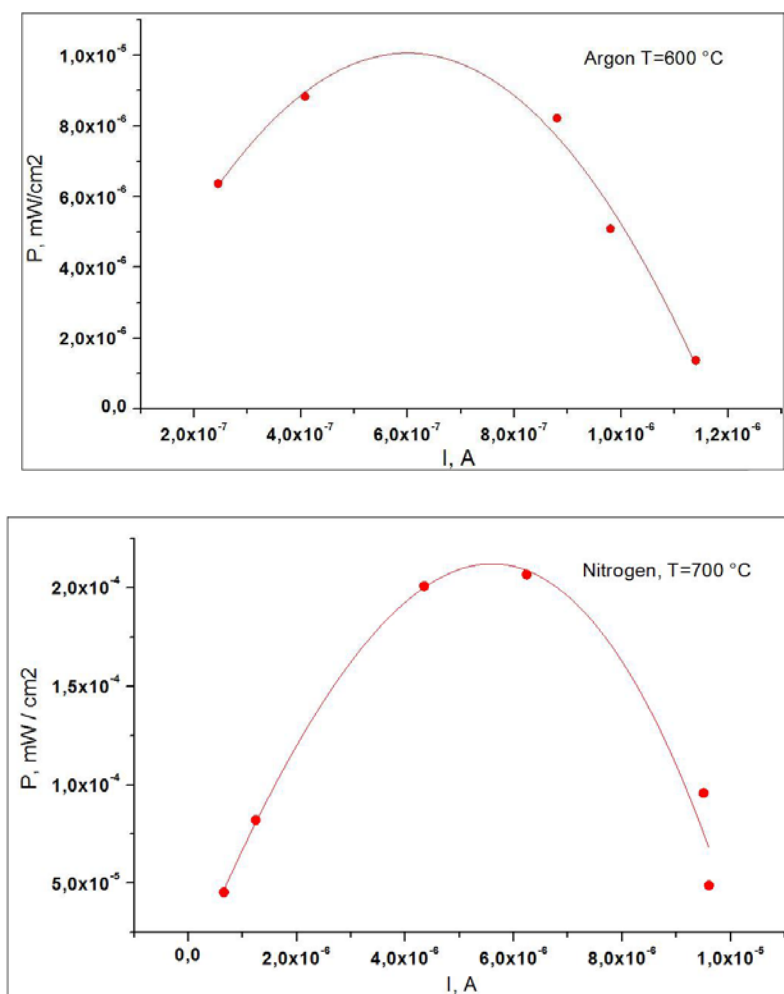


Рисунок 3.26 - Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с использованием $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ в качестве анода в атмосфере азота и аргона

Равновесные значения ЭДС ячеек составили 30 мВ и 77 мВ, что составляет 30% и 68% от теоретических значений 100 мВ и 112 мВ для случая с аргоном и с азотом, соответственно. Таким образом, выбранный состав высокотемпературного стекла вполне способен обеспечивать герметичность ячейки и её стабильную работу. Сложный оксид $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ не может быть применен в качестве анода в среде водорода из-за своей неустойчивости в сильно восстановительной среде. Поэтому измерения в среде водорода сделаны с применением в качестве анода платиновых электродов. Кобальтит лантана-стронция использован в качестве катода. Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом (катод – $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, анод – Pt

в атмосфере водорода) приведены на рисунке 3.27, температурная зависимость максимальной мощности ячейки – на рисунке 3.28.

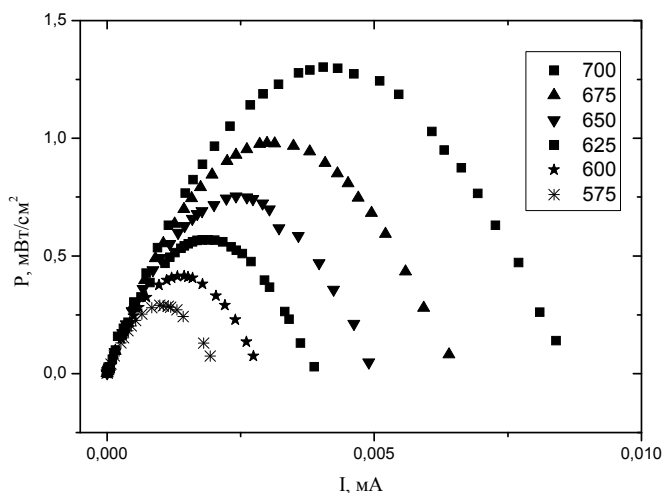


Рисунок 3.27 - Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа (катод – $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, анод – Pt в атмосфере водорода)

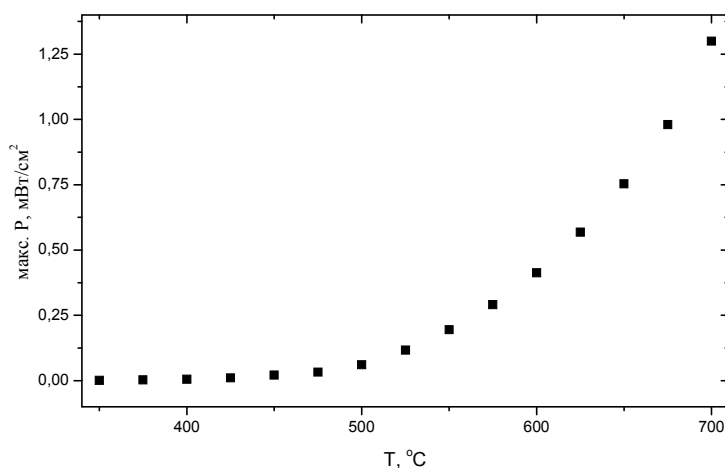


Рисунок 3.28 - Температурная зависимость максимальной мощности ячейки планарного типа (катод – $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, анод – Pt в атмосфере

Ячейка с тефлоновой прокладкой

Основной особенностью такого рода ячейки является значительно меньший диапазон рабочих температур, что связано главным образом с температурой плавления тефлона. Однако, как показали результаты эксперимента, такая ячейка обладает сравнительно высокими значениями пиковой мощности даже при узком диапазоне возможных рабочих температур. При пропускании водорода через ячейку при $T=420^\circ\text{C}$ равновесная ЭДС ячейки составила 133 мВ, что составляет 20% от теоретического значения 663 мВ. При этой же температуре была снята вольтамперная характеристика, которая изображена на рисунке 3.29.

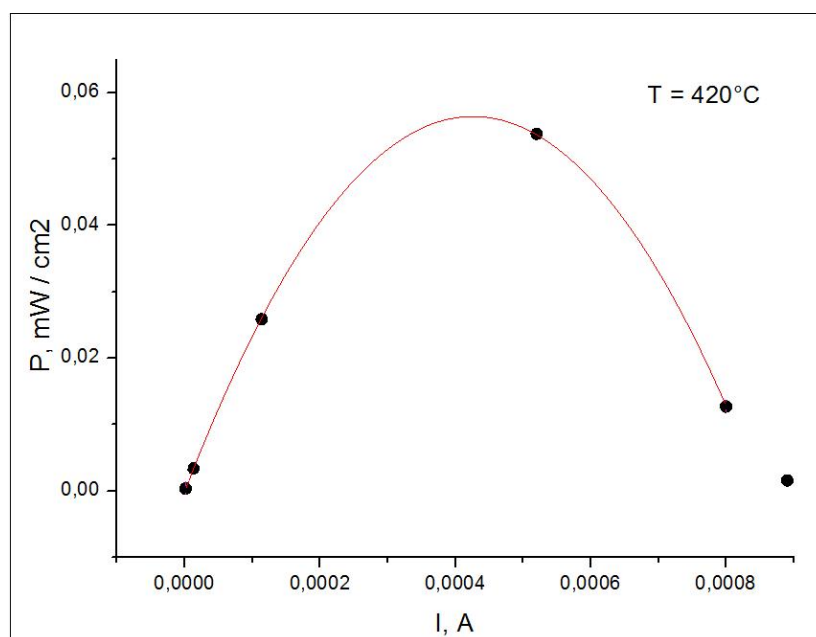


Рисунок 3.29 - Вольтамперная характеристика ячейки планарного типа с тефлоновой прокладкой

Пиковая мощность при данных условиях равна 0.054 мВт/см^2 . Однако, как и предполагалось срок действия такой ячейки, как правило, невелик из-за жёстких условий, которым подвергается прокладка, в чем и состоит основной недостаток такого подхода.

Измерения на ячейке трубчатого типа

Измерения на ячейке трубчатого типа проведены в интервале температур от 450°C до 600°C с шагом в 50°C при непрерывном потоке водорода внутрь бруска при изменении последовательно подключенного сопротивления. Результаты фиксировали с параллельно подключенного вольтметра.

Верхний предел температуры для данной ячейки также ограничен, так как герметизирующий агент, в данном случае силиконовый герметик, находится непосредственно вблизи области нагрева и при повышении температуры выше некоторого критического значения начинает терять свои физические свойства. Тем не менее, возможная рабочая температура всё же выше, чем для ячейки с тефлоновой прокладкой.

При 600°C равновесная ЭДС ячейки достигает 325 мВ, что составляет 38.8 % от теоретического значения 836 мВ. Как видно из данных таблицы 3 зависимость ЭДС от температуры нелинейная и в интервале от 500°C до 550°C изменяется меньше по сравнению с соседними интервалами. Так как данные регистрировали при нагревании, то, как уже известно, в данном интервале температур происходит полиморфное превращение, поэтому вполне возможно, что нелинейность вызвана протеканием побочных процессов в электролите.

На рисунке 3.30 изображены полученные вольтамперные характеристики.

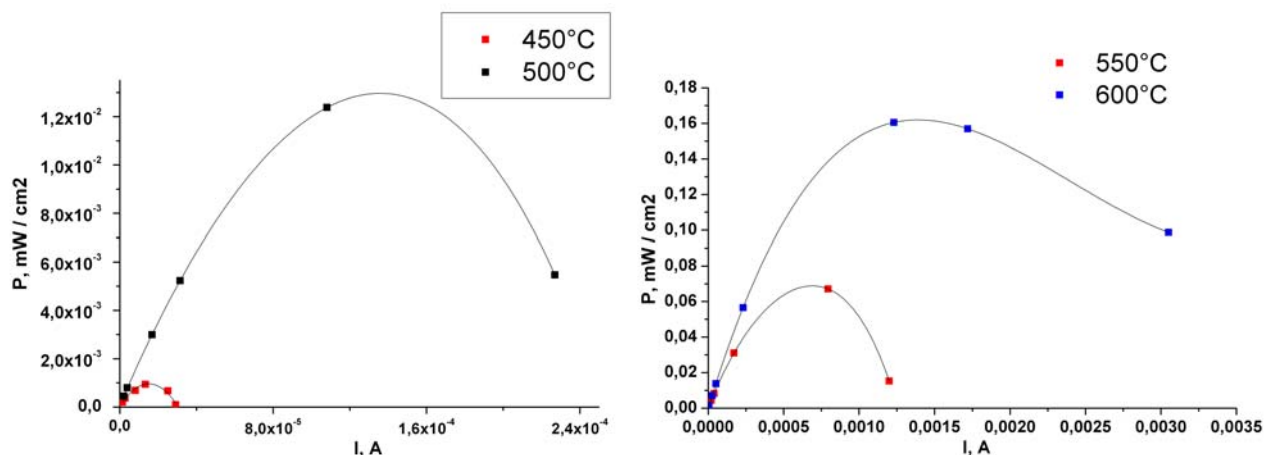


Рисунок 3.30 - Вольтамперные характеристики ячейки трубчатого типа при различных температурах

Зависимость пиковой мощности от температуры приведена в таблице 3.5. Как видно из данных таблицы, для неё также характерен нелинейный рост, Значение пиковой мощности резко возрастает при переходе от 450°C к 500°C, после чего происходит замедление её роста в интервале от 500°C до 550°C. После 550°C вновь отмечается постепенное увеличение скорости роста. Такая зависимость, скорее всего, обусловлена протеканием процессов полиморфного превращения типа $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ в области температур 519-525°C. Таким образом, измерения на ячейке трубчатого типа с применением BIFEVOX в качестве электролита целесообразно проводить при температуре выше 550°C, но ниже 750°C, т.к. затем возможно взаимодействие электролита и электрода. При температуре меньше 500°C лучшие результаты можно получить от ячейки с тефлоновой прокладкой. Для сравнения, при 450°C пиковая мощность трубчатой ячейки составляет $9.3 \cdot 10^{-4}$ мВт/см², а при 420°C пиковая мощность ячейки с тефлоновой прокладкой на два порядка выше - 0.054 мВт/см².

Таблица 3.5 Зависимость пиковой мощности ячейки от температуры

T, °C	P _{макс.} , мВт/см²
450	$9.3 \cdot 10^{-4}$
500	0.012
550	0.067
600	0.161

Отклонение равновесных ЭДС от теоретического значения, вероятнее всего, связано с замедленным протеканием фарадеевских процессов разряда кислорода на платиновом аноде, что требует поиска других электродов, устойчивых в среде водорода и позволяющих получать близкие к теоретическим значения ЭДС при более низких температурах.

Испытание электролита $Ba_3In_2ZrO_8$ в качестве протонной мембраны в водородно-воздушном топливном элементе

В данном разделе представлены результаты исследований фазы $Ba_3In_2ZrO_8$, как протон-проводящей мембраны для твердотельного водород – воздушного топливного элемента (ТЭ), работающего при температурах 400-500°C.

Пример вольтамперной характеристики ТЭ на основе $Ba_3In_2ZrO_8$ представлен на рисунке 3.31. Наблюдается зависимость увеличения мощности ТЭ с возрастанием температуры. Максимальное значение мощности при 500°C составило 10.4 мВт/см².

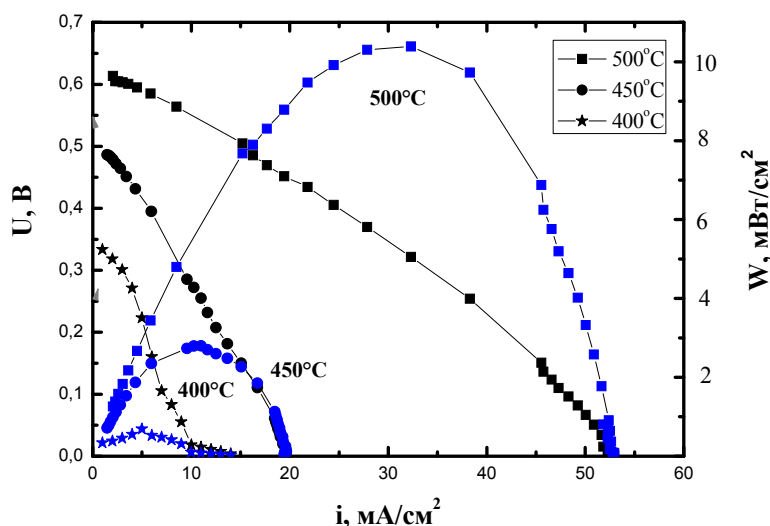


Рисунок 3.31 - Вольтамперные характеристики и удельная мощность модельного ТЭ
Pt| $Ba_3In_2ZrO_8$ |Pd

Хотя в эксперименте получены невысокие электрохимические характеристики и небольшие величины удельной мощности, тем не менее, можно говорить о принципиальной возможности использования фазы $Ba_3In_2ZrO_8$ в качестве протон-проводящей мембраны. Полученные результаты демонстрируют химическую устойчивость фазы в восстановительных условиях, важным моментом также является стабильность фиксируемых в эксперименте электрохимических параметров. Очевидно, дальнейшие исследования по оптимизации характеристик ТЭ будут направлены на усовершенствование геометрических параметров мембраны, в частности, получения пленочных образцов, кроме того низкие

удельные характеристики связаны с использованием в качестве окислителя воздуха, а не кислорода, что может снижать значение тока.

Испытание $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ в качестве мембраны для конверсии метана

Синтез образцов общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ проводили согласно методике, представленной в разделе 3.1.1. На каждой стадии отжига проводили рентгенографическую аттестацию реагирующей смеси в излучении $\text{Cu K}\alpha$. Результаты представлены на рисунке 3.32.

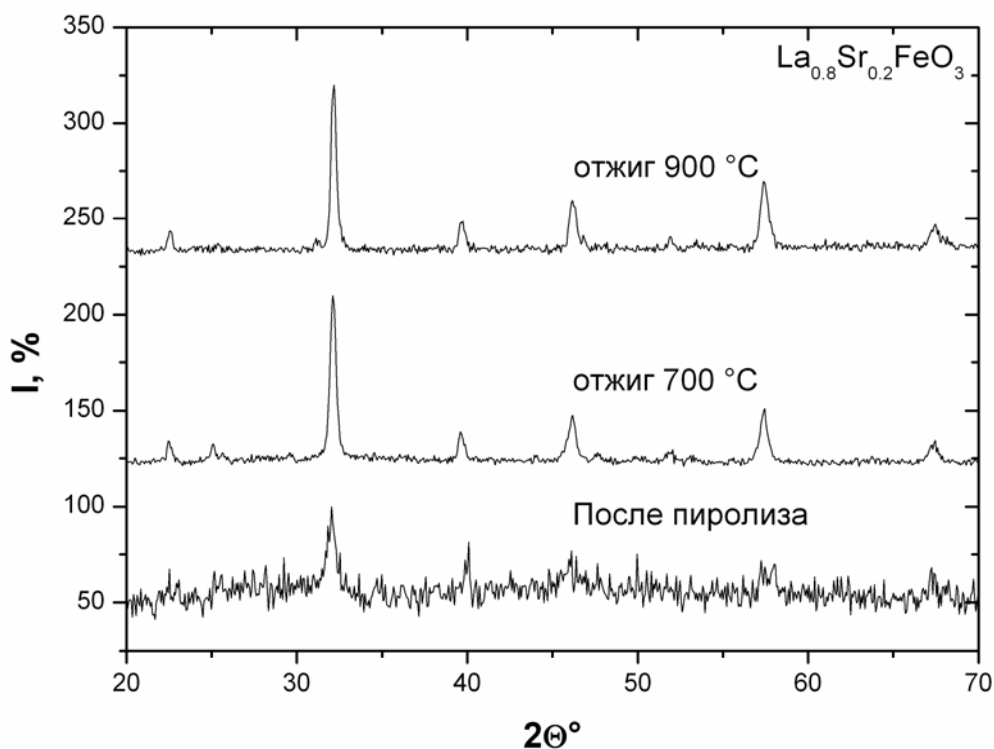


Рисунок 3.32 - Дифрактограммы продукта пиролиза на разных этапах синтеза $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Приведённые на рисунке 3.32 дифрактограммы показывают, что при синтезе оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ через жидкие прекурсоры уже при прокаливании продукта пиролиза при 700 °C в смеси содержится, в основном, искомый оксид и небольшое количество примеси не прореагировавшего карбоната стронция SrCO_3 , который полностью исчезает после прокаливании в интервале температур 800-900 °C.

Дисперсность полученного оксидного порошка

Дисперсионный анализ полученного оксидного порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ был выполнен на лазерном дифракционном анализаторе Shimadzu SALD 7101, в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, для предотвращения агломерации порошка применяли ультразвук мощностью 40 Вт и частотой 22 кГц. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам приведена на рисунке 3.33.

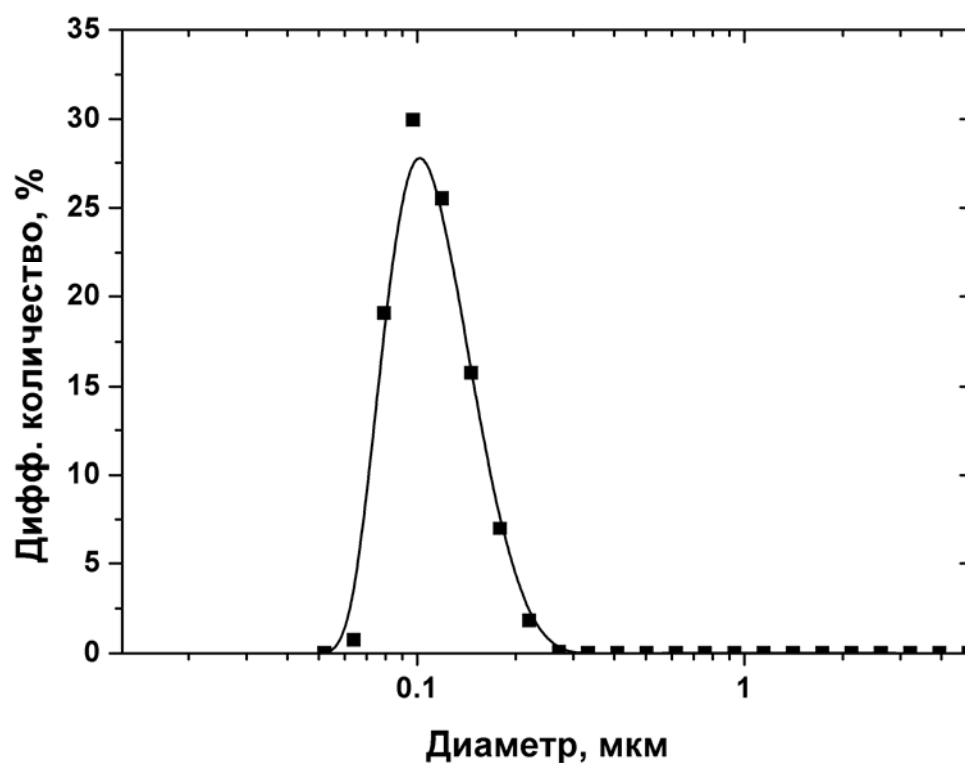


Рисунок 3.33 - Дифференциальная кривая распределения частиц $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ по радиусам.

Исследование кинетики спекания ультрадисперсного порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$

Для исследования кинетики спекания оксид синтезировали по методике, описанной в п.3.1.1, в трёх параллелях с различным количеством глицерина: 100% от стехиометрии, 75 и 125 %. Полученные порошки прессовали в таблетки диаметром 8 мм и толщиной 5 мм при давлении 50-70 кГс/см². Таблетки помещали в держатель дилатометра и в динамическом режиме изучали спекание на дилатометре Netzsch DIL 402 С. Скорость нагрева/охлаждения образцов 5 К/мин, интервал температур 25 – 1200°C.

Полученные дилатометрические кривые спекания представлены на рисунках 3.34 и 3.35. Видно, что кинетика спекания оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ существенно зависит от условий пиролиза (количества глицерина в исходной смеси).

Из рисунка 3.34 видно, что при увеличении количества глицерина в смеси температура начала спекания последовательно уменьшается. Поэтому для дальнейшей работы был выбран порошок, синтезированный при 125% количестве глицерина по сравнению со стехиометрией.

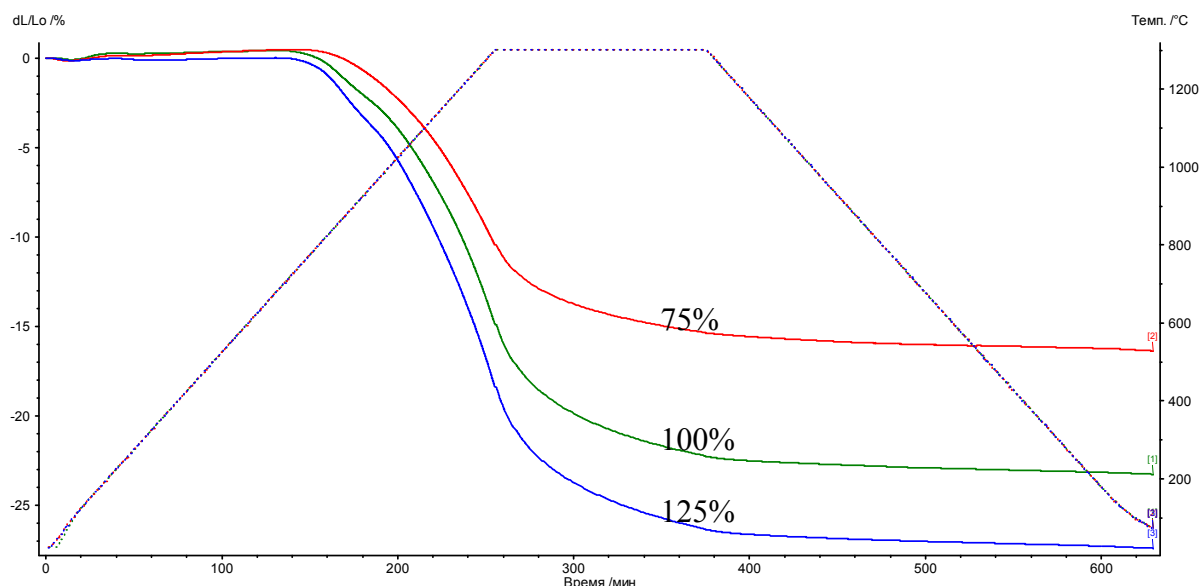


Рисунок 3.34 - Спекание феррита лантана LaFeO_3 в зависимости от содержания глицерина в исходной смеси (75, 100 и 125%).

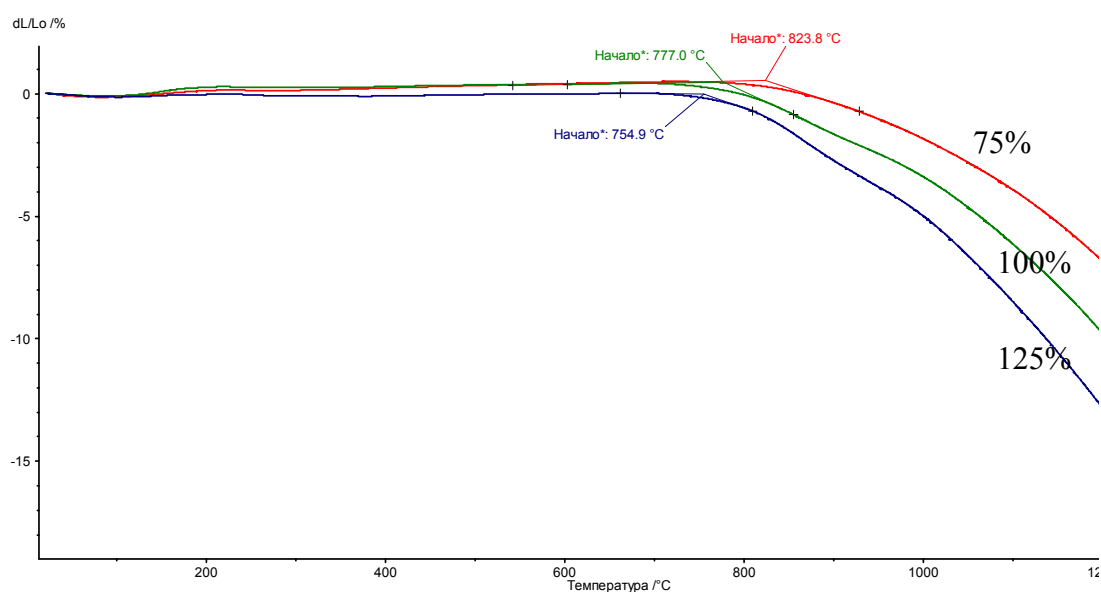


Рисунок 3.35 - Спекание феррита лантана LaFeO_3 в зависимости от содержания глицерина в исходной смеси (75, 100 и 125%).

Изготовление рабочей керамической мембраны

Для изготовления рабочей трубчатой керамической мембраны выбран метод литья водного шликера в гипсовую форму.

Предварительные эксперименты показали, что для создания устойчивой в процессе литья шликерной композиции ультрадисперсного порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ в воде необходимо введение стабилизатора в виде водорастворимого полимера поливинилпирролидона,

который увеличивает вязкость суспензии и обеспечивает коллоидную защиту, препятствуя агломерации дисперсной фазы. Выбранный для работы состав водного шликера представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 Состав шликера для изготовления мембран

Компонент	Количество, %(вес.)
H ₂ O	85
PVP	5
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	10

Исходные компоненты смешивали и в течение 10 мин подвергали воздействию ультразвука при помощи ультразвукового диспергатора. Полученная суспензия была стабильна, по крайней мере, 30 мин. Этого времени достаточно для проведения процедуры литья в гипсовую форму.

Разъёмную форму для литья готовили путём заливки фторопластовой модели гипсом (40 вес. частей гипса на 60 вес. частей воды).

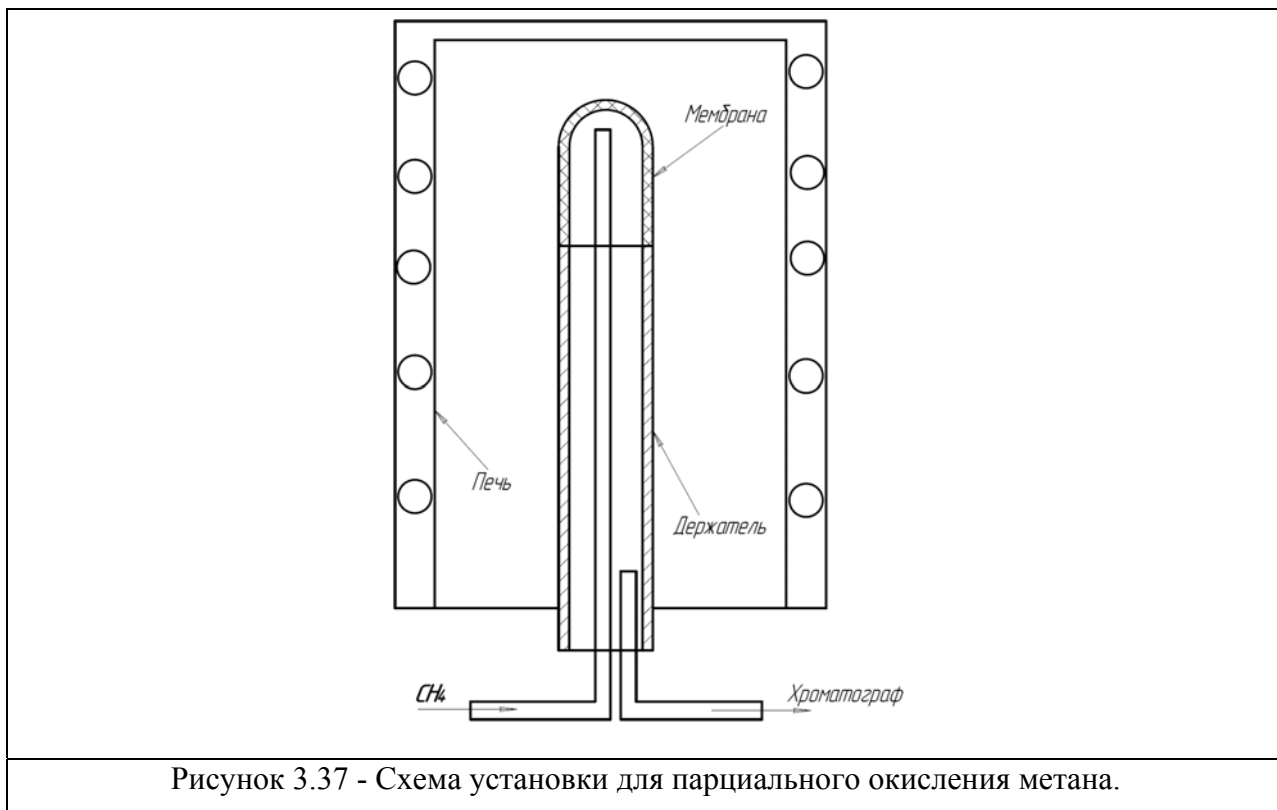
Для изготовления мембраны шликер заливали в гипсовую форму и выдерживали 20 мин. При этом за счёт капиллярных сил происходит осаждение порошка феррита La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ на стенках формы. После 20 мин остаток шликера сливали и оставляли форму на сушку при комнатной температуре на 24 ч. Во время сушки происходит некоторая усадка компактного слоя La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ на стенках формы, в результате чего происходит отделение мембраны от формы. Для извлечения заготовки мембраны форма разнимается. Готовая, не спечённая заготовка мембраны трубчатой формы извлекается и досушивается при комнатной температуре ещё 24 ч, после чего проводится её спекание в течение 12 ч при T=1200°C и скорости нагрева/охлаждения 100°C/час. После спекания получены газоплотные керамические мембраны трубчатой формы с относительной плотностью 93-95% от теоретической (рисунок 3.36).



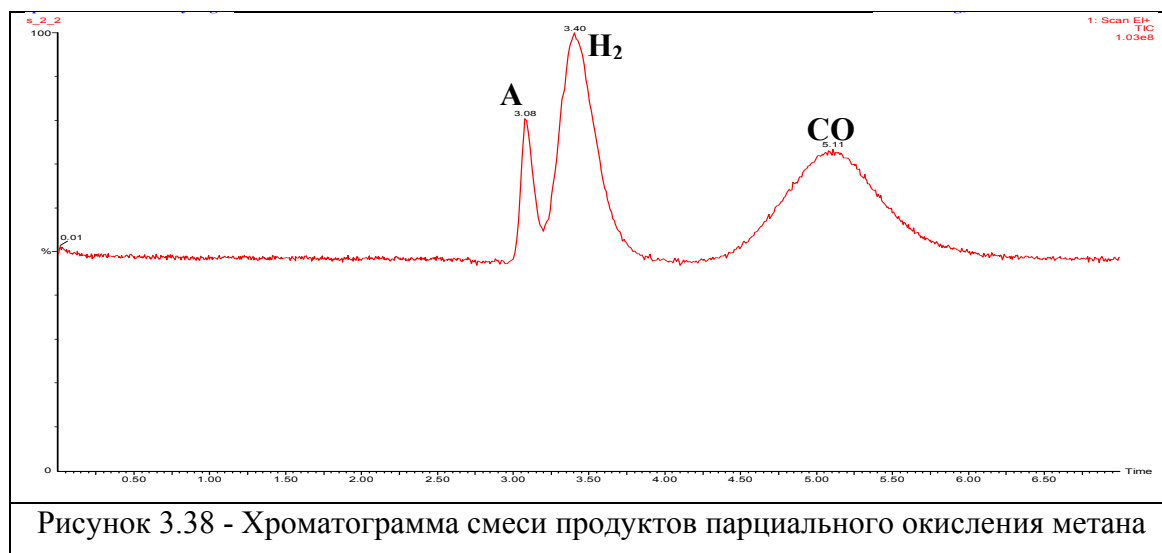
Рисунок 3.36 - Спечённая керамическая мембрана La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃.

Изучение функциональных характеристик мембраны

Схема установки для изучения процесса конверсии метана на изготовленной керамической мембране представлена на рисунке 3.37. Мембрана помещена в печь, разогретую до рабочей температуры (600-850°C), внутрь неё подаётся метан со скоростью 20 мл/мин, снаружи мембраны стационарная воздушная атмосфера.



Пробы газа после контакта с мембраной анализировали на содержание водорода (H_2), монооксида углерода (CO) и углекислого газа (CO_2). Для анализа использовали метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (прибор Clarus 500 GS/MS Perkin Elmer). Типичная хроматограмма смеси газов после контакта с мембраной представлена на рис.3.38.



Концентрацию компонента в газе рассчитывали из площади хроматографического пика, используя предварительную калибровку по стандартным газовым смесям: 10% метана в азоте, 20% CO в азоте, 5% CO₂ в азоте.

Степень конверсии метана рассчитывали по формуле:

$$\omega_{CH_4} = \frac{[CO] + [CO_2]}{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}, \quad (3.18)$$

где [CO], [CO₂] и [CH₄] – концентрации монооксида, диоксида углерода и метана, соответственно, в газе после контакта с мембраной.

Селективность конверсии метана в синтез-газ вычисляли по следующей формуле:

$$S = \frac{[CO]}{[CO] + [CO_2]}. \quad (3.19)$$

Не менее важным параметром, чем селективность и степень конверсии метана, является качество получаемого синтез-газа, которое можно охарактеризовать отношением концентрации водорода и монооксида углерода $\frac{[H_2]}{[CO]}$, которое в идеальном случае должно составлять 2.

Экспериментально полученные параметры ω_{CH_4} , S и $\frac{[H_2]}{[CO]}$, представлены на рисунках 3.39-3.41.

Долговременные испытания на стабильность работы мембраны проводились при T=850°C, что связано с оптимальной степенью конверсии 96% и селективностью 97% процесса при этой температуре (см. рис. 3.39 и 3.40). Результаты долговременных испытаний представлены на рисунке 3.41.

Как видно из данных рис. 3.41, изготовленная мембрана работает стабильно как минимум в течение 100 часов. Как следует из рисунков 3.39-3.41, для дальнейшего улучшения характеристик мембраны необходим подбор катализатора для увеличения степени и селективности конверсии метана, что позволит снизить рабочую температуру.

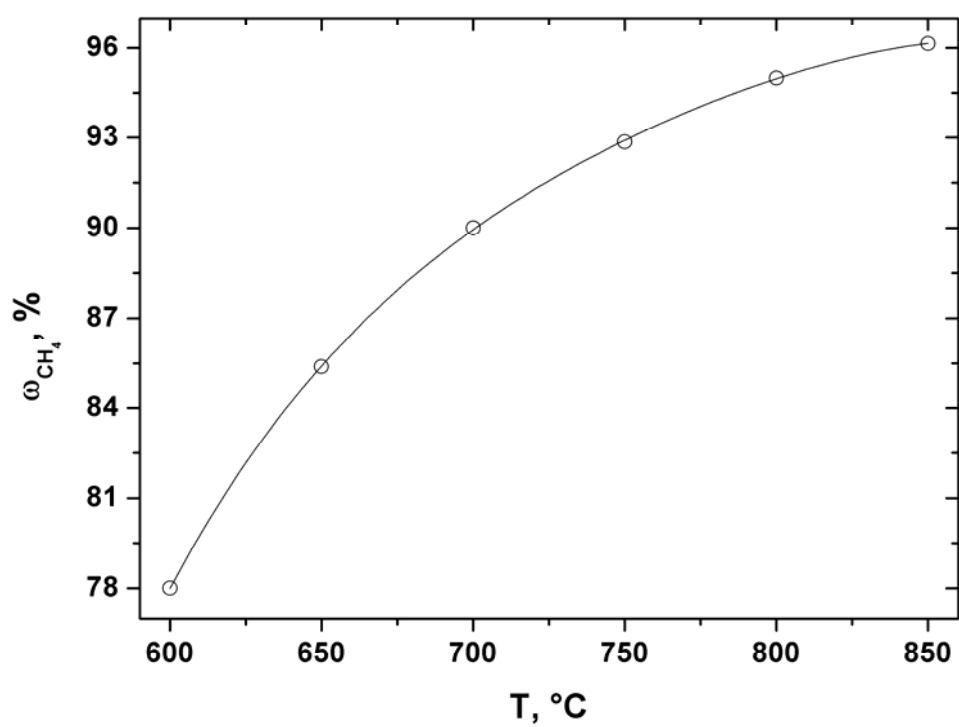


Рисунок 3.39 - Степень конверсии метана в зависимости от температуры

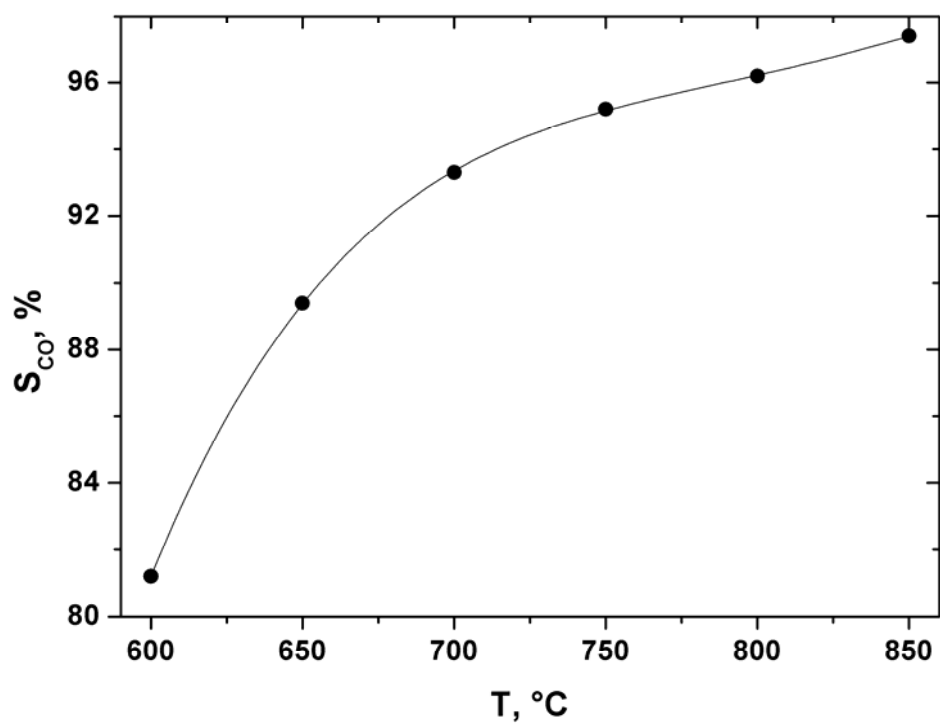


Рисунок 3.40 - Селективность конверсии метана в синтез-газ

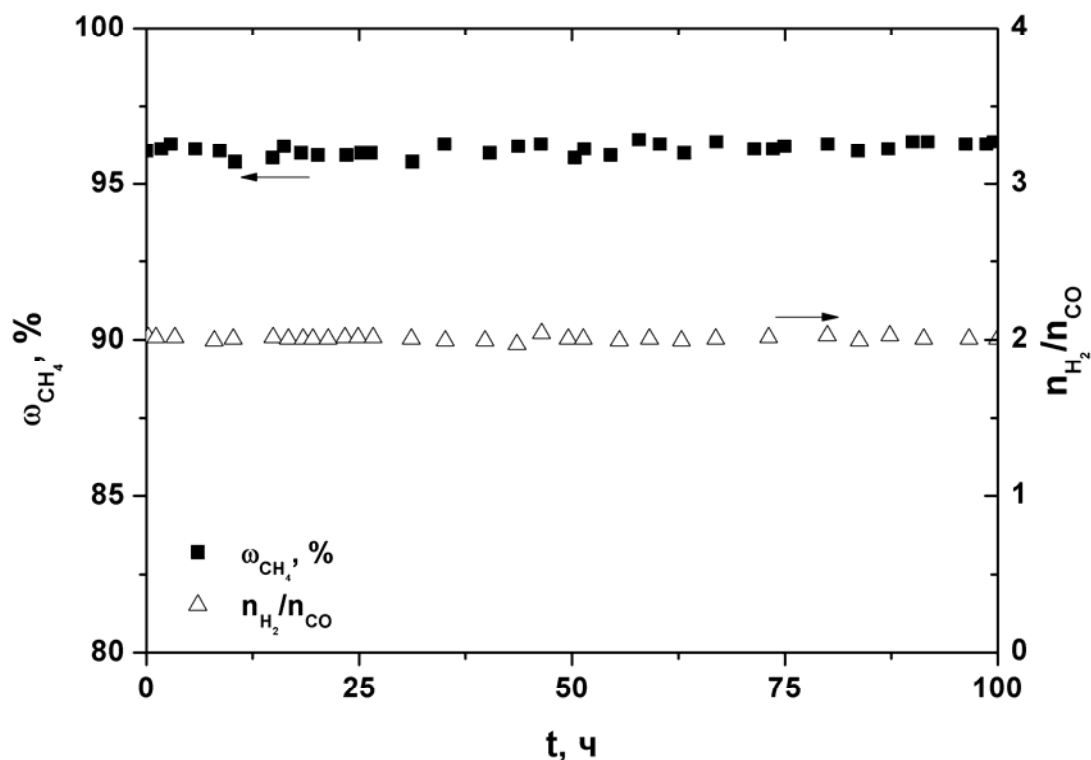


Рисунок 3.41 - Исследование стабильности работы мембраны в течение 100 часов при $T=850^{\circ}\text{C}$.

Каталитическая активность $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$

Синтез и структурная аттестация

В данном разделе представлены результаты исследования каталитической активности следующих фаз: с частичным замещением атомов в В-подрешетке на атомы Cu на базе твердого раствора $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ - $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$, а также фазы с полным замещением щелочноземельного металла на 3d-элемент- $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Отбор данных составов проводился на основе ранее проведенных исследований транспортных характеристик, поскольку важными функциональными свойствами мембранных материалов является кислородная подвижность и их электронная проводимость.

Синтез проводили на воздухе по керамической технологии в соответствии с режимами, представленными в разделе 3.1.1.

Образец $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ характеризовался структурой двойного перовскита с кубической ячейкой (таблица 3.7), что говорит о преимущественно упорядоченном расположении атомов в В-подрешетке. Рентгенограмма представлена на рисунке 3.42.

Таблица 3.7. Параметры элементарной кубической ячейки для исследуемых фаз

Формульный состав	Параметр кубической ячейки $a, \text{\AA}$
$\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$	8.294(3)
$\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	3.953(9)
$\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$	3.962(8)

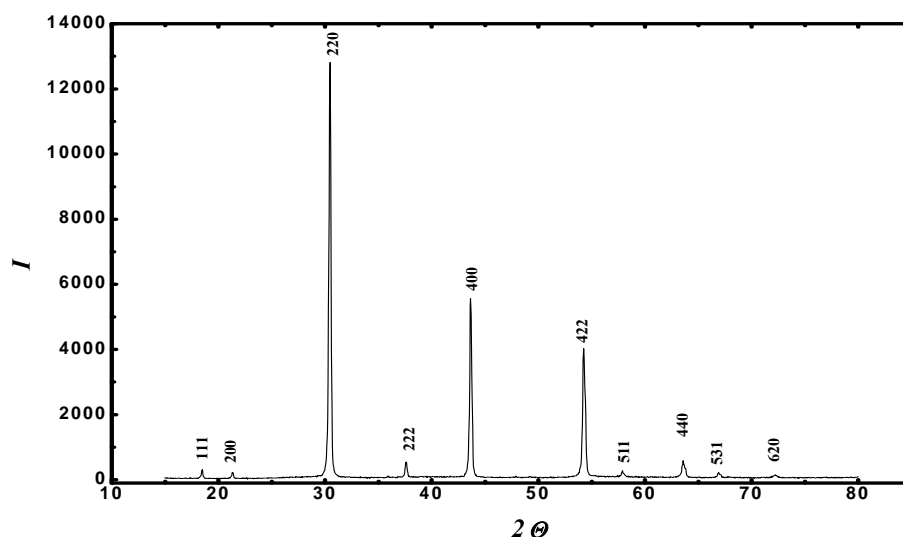


Рисунок 3.42 - Рентгенограмма образца $\text{Sr}_{5.32}\text{Cu}_{0.48}\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$

С целью изучения локальной структуры и определения зарядовых состояний элементов были изучены спектры ЭПР. Спектр ЭПР представлял собой аксиально-анизотропную линию, форма которой близка к гауссовой, со значениями g -факторов $g_{\perp} = 2.16$, $g_{\parallel} = 2.03$ и параметра анизотропии $\delta = 4 - 6$. Был зарегистрирован сигнал ЭПР характерный для ионов Cu^{2+} . При кислородном дефиците могут возникать ионы Nb^{+4} , которые дают сигнал ЭПР в более высоких полях с $g \approx 1.92$, то есть, сигнал был бы отчетливо виден на высокополевом крыле спектра. Однако данное явление не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии Nb^{+4} . Образование ионов Cu^{+} , имеющих полностью заполненную d^{10} -конфигурацию, не фиксировалось в спектрах ЭПР.

Составы $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ получены однофазными и характеризуются структурой одинарного перовскита (таблица 3.7). На рисунке 3.43 приведена рентгенограмма для образца $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

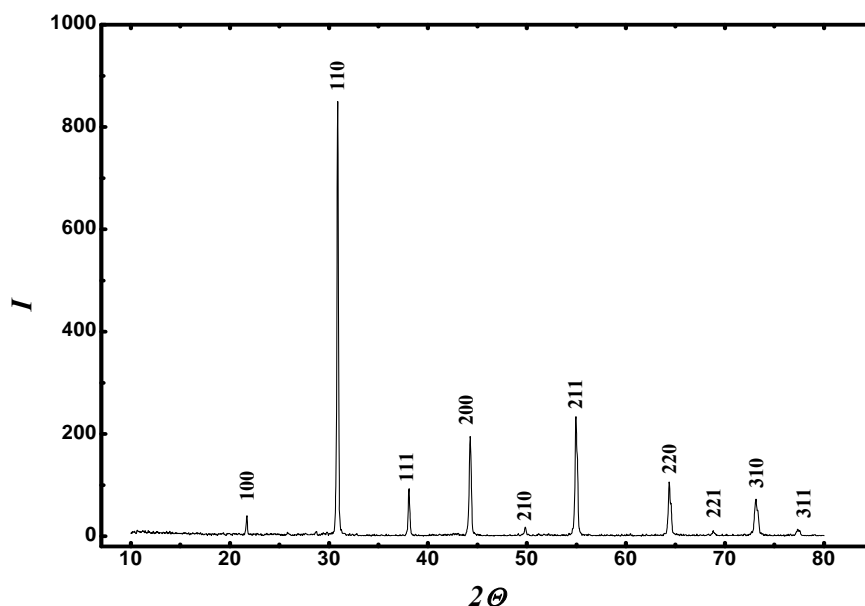


Рисунок 3.43 - Рентгенограмма образца $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Исследование каталитической активности

Исследование каталитической активности синтезированных фаз проводили для процесса окисления метана в реакторе проточно-циркуляционного типа. Для испытаний использовалась навеска образца 1 г с фракцией гранул от 0.35 до 0.80 мм. Состав исходной смеси газов: CH_4 - 0.9 %, O_2 - 9 %, N_2 - 90.1 %, скорость подачи реакционной смеси - 2.4 л/ч, время контакта - 0.75 с. Ошибка хроматографического определения компонентов газовой смеси не превышала 20%.

Исследование каталитической активности фаз $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ показало их селективность в отношении реакции окисления метана. На рисунке 3.44 представлены зависимости степени превращения метана от температуры. Видно, что катализаторы начинают работать при температуре, начиная с 400°C. Степень превращения метана при 750°C достигает 100%.

На рисунке 3.45 представлены зависимости константы скорости от температуры. Константу скорости вычисляли в предположении реактора идеального вытеснения по формуле:

$$K = \frac{\ln(1-x)}{\tau \cdot m \cdot S_{\text{уд}}}, \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \quad (3.20)$$

где x - степень превращения метана, τ - время контакта, с; m - масса навески, г; $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$.

Видно, что константы скорости изменяются почти скачкообразно до некоторой величины в области температур 400- 500°C. Затем константы слабо зависят от температуры,

и после 700°C зависимость становится значительной. Такие изменения могут указывать на возможные скачкообразные изменения свойств катализатора в области температур 400-500°C, соответственно, и выше 700°C, например, кислородной проводимости. Видно, что большей удельной активностью обладает образец $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

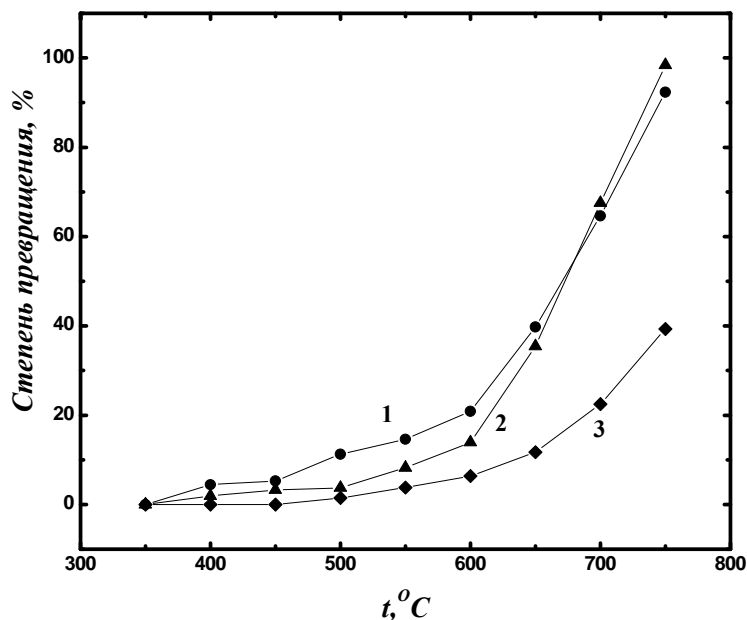


Рисунок 3.44 - Зависимость степени превращения метана от температуры для образцов:

1 - $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2 - $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$, 3 – $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

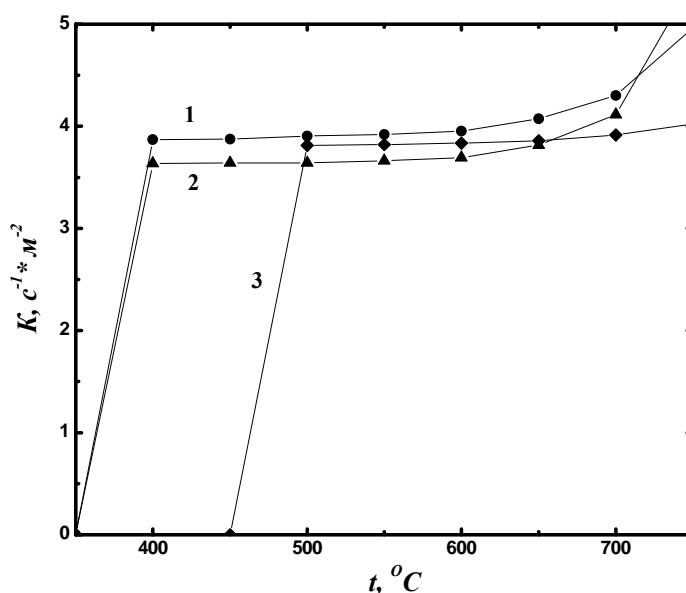


Рисунок 3.45 - Зависимость константы скорости реакции от температуры для образцов:

1 – $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, 2 - $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$, 3 – $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

4 Отчет по обобщению и оценке результатов исследования

4.1 Сопоставление и обобщение результатов теоретических и экспериментальных исследований

Проблема получения и исследования мембран для различных электрохимических устройств остается актуальной в нашей стране и за рубежом. Материалы керамических мембран с кислородно-ионной проводимостью (чисто ионные или смешанные ионно-электронные проводники) имеют способность к селективному транспорту кислорода в виде потока ионов при высоких температурах [7,8]. Типичным материалом мембран с ионной проводимостью является ZrO_2 , допированный различными компонентами, например, Y_2O_3 или Sc_2O_3 . Эти материалы имеют высокую кислородно-ионную проводимость лишь при достаточно высоких температурах 700-1000°C.

Смешанные ионно-электронные проводники представлены значительным разнообразием. Это может быть двухфазная смесь кислородно-ионного проводящего материала (например, допированного оксида циркония, церия или висмута), и электрон-проводящего материала (например, металла или оксида металла с высокой электронной проводимостью). Либо это однофазный материал, имеющий и кислородно-ионную, и электронную составляющие проводимости. В качестве примера последних можно привести $SrCoO_{3-\delta}$ частично или полностью допированный по позиции А (например La, Gd, Nd, Sm, Pr и т.д.) и по позиции В (например, Fe, Cr или Ti) [9-14]. Однако, до сих пор проблемы совместимости материалов в электрохимических устройствах, и их деградации при использовании сдерживают широкое внедрение реальных устройств.

Основной целью настоящей работы явилась разработка оптимальных составов, методов получения и аттестации ультрадисперсных перовскитоподобных оксидных материалов с уникальным сочетанием электротранспортных характеристик, термомеханических свойств, пористости, газопроницаемости и газообмена для создания мембран газового разделения, топливных элементов, каталитических реакторов.

Как следует из анализа литературных данных, среди разнообразных представителей семейств перовскитоподобных сложных оксидов можно выделить составы, обладающие высокой кислородно-ионной проводимостью; составы, позволяющие получить высокие значения протонной проводимости; а также представителей со смешанной или преимущественно электронной проводимостью. Возможно получение как высокоплотных, так и проницаемых мембран, с достаточно большими скоростями обмена кислородом. Многие представители семейства проявляют существенную каталитическую активность в реакциях окисления-восстановления органических соединений. В литературе предлагаются многочисленные способы получения перовскитоподобных соединений, начиная с

традиционного керамического способа и заканчивая различными вариациями синтезов через жидкие прекурсоры, или с использованием ультра- или наноразмерных исходных компонентов. Тем не менее, наиболее существенными проблемами при создании электрохимических устройств являются подбор оптимальных составов и способов получения ультрадисперсных материалов, обладающих с одной стороны, химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, с другой стороны, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости.

На основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы, проведения прогнозных экспериментальных исследований выбраны для дальнейшего изучения и использования различные способы синтеза и составы порошков с ультра- и нано-размерными частицами. Рассмотрены особенности состава, структуры, функциональных характеристик соединений с различными вариациями перовскитной структуры: слоистые соединения, двойные перовскиты, перовскиты со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, упорядоченные перовскиты, перовскиты с различными вариациями искажения кристаллической решетки. Выбраны составы перовскитоподобных соединений, в наибольшей степени отвечающие тем или иным заданным характеристикам. Например, наиболее перспективными материалами с высокой протонной проводимостью являются ниобаты и танталаты щелочноземельных металлов со сложными вариантами допирования в различные подрешетки. Как материалы с высокой электронной проводимостью уже успешно себя зарекомендовали различные двойные перовскиты, например, кобальтит бария-гадолиния. Имеется целый ряд кислородно-ионных проводников, с достаточно малой или исчезающей долей электронной проводимости, например, некоторые представители семейства BIMEVOX.

В ходе проведения экспериментальной работы выбраны условия и реализованы многочисленные синтезы однофазных ультрадисперсных порошков слоистых соединений двойных перовскитов, перовскитов со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, перовскитов с различными вариациями искажения кристаллической решетки.

Разработаны оптимальные способы получения ультрадисперсных материалов для мембран и катализаторов, в том числе твердофазный метод, растворные (методы «мягкой» химии), механоактивация, СВС-метод. Получены сложнооксидные фазы семейств перовскита, криолита (эльпасолита), браунмиллерита, BIMEVOX. Исследованы процессы, протекающие при синтезе: проведена идентификация фазового состава полупродуктов; изучено влияние условий приготовления прекурсоров и проведения отжигов на состав формирующихся фаз. Определена структура полученных фаз, рассчитаны кристаллохимические параметры, выявлены фазовые переходы, описаны эффекты

упорядочения в катионной и анионной подрешетках. Установлены T-pO₂ -pH₂O области термодинамической устойчивости фаз. Исследованы процессы спекания керамики, определены состав, морфология поверхности, открытая и закрытая пористость, коэффициенты термического расширения. Проведено комплексное исследование транспортных свойств оксидов (проводимость, числа переноса, термо-ЭДС). Проведено моделирование дефектной структуры и механизмов электро- и массо- переноса исследуемых оксидов. Получены фазы с высокой ионной (кислородной, протонной) проводимостью, высокой электронной проводимостью и смешанным характером проводимости. Материалы апробированы в качестве мембран в различных электрохимических устройствах.

Проведены успешные испытания датчика влажности на основе сложнооксидной фазы, работающего в температурном интервале 150-400°C. Сенсорный элемент проявил стабильные характеристики, малые времена отклика и высокую чувствительность к смене влажности. В плане анализа полученных результатов, далее рассмотрим основные тенденции развития рынка пароводяных сенсоров.

Влажность газов, жидкостей и твердых материалов – один из важных показателей в технологических процессах. Влажность газов, например, необходимо измерять в сушильных установках, при очистке газов, в газосборниках, при кондиционировании воздуха и т.д. В воздухе всегда содержится определенное количество влаги в виде водяного пара. Там, где наличие водяного пара приводит к возникновению химических, физических и биологических процессов или оказывает влияние на эти процессы, большое значение имеет постоянный контроль за влажностью воздуха. Измерение содержания воды в нефти, спиртах, ацетоне проводят в процессах нефтепереработки и нефтехимии, в пульпах – в производстве серной кислоты и минеральных удобрений. Измерение влажности твердых сыпучих материалов занимает важное место в производстве красок, минеральных удобрений, строительных материалов; влажность волокнистых материалов определяет качество продукции при производстве бумаги и картона.

Существует большая группа приборов для измерения влажности, основанная на различных методах. Для каждой группы методов имеется своя область применения, достоинства и недостатки, но все они способны работать при *температурах, близких к естественным.*

Для ряда технологических и научных задач необходимы датчики влажности, работающие при *повышенных* температурах. Например, для предприятий деревообрабатывающей, строительной, мебельной промышленности, а также предприятий, осуществляющие разработку, производство и обслуживание специального термического оборудования для высокотемпературной обработки древесины. Следует сказать, что для

предприятий, осваивающих производство изделий из термообработанной древесины – это новый перспективный рынок. Термообработанная древесина — известный материал, обладающий новыми, существенно улучшенными свойствами. В России и странах СНГ данный способ обработки древесины начал внедряться в начале XXI века; рынок оборудования для термообработки древесины растущий, и его можно считать весьма перспективным.

Соответственно, эти предприятия являются основными потенциальными потребителями приборов – датчиков влажности. Однако, отечественная промышленность не производит подобных приборов, основными иностранными поставщиками высокотемпературных датчиков влажности являются «Вестингауз» (США), «Йокогава» (Япония). Цены основных иностранных компаний очень высокие; например, цена прибора фирмы «Вестингауз» (США) ~ 150 тыс. руб, «Yokogawa» (Япония) ~ 190 тыс. руб. Поэтому такие приборы не доступны для развивающегося отечественного бизнеса. В настоящее время в процессе проведения технологических процессов высокотемпературной (до 240°C) сушки древесины не контролируется один из важнейших параметров технологического процесса — влажность газа (агента сушки).

Единственным в России инновационным предприятием, способным выпускать высокотемпературные датчики влажности, является ЗАО ЭКОН, который предлагает к разработке новый прибор — высокотемпературный анализатор влажности. Это стационарный беспроботоотборный микропроцессорный анализатор, определяющий влажность газа — смеси воздуха и водяного пара (агента сушки) в технологическом процессе сушки. Он определяет влажность газа при повышенных температурах среды (до 400°C), повышенной влажности и давлении. К конкурентным преимуществам по отношению к иностранным фирмам можно отнести меньшую цену, больший объем предоставляемых услуг (сервис), более быстрый отклик на изменяющиеся потребности рынка, улучшенное гарантийное и постгарантийное техническое обслуживание приборов.

Представленный краткий обзор состояния рынка по высокотемпературным датчикам влажности в России позволяет говорить о его чрезвычайно низкой активности, при высокой потребности. Следовательно, существует острая необходимость интенсивного поиска новых материалов и их внедрения в производство.

Поэтому результаты исследований высокотемпературного датчика влажности, выполненные в данной работе, имеют большое практическое значение. Устройство, работающее на основе такого сенсора позволило бы достоверно и непрерывно контролировать основные параметры среды в процессе высокотемпературной сушки: влажность, температуру, а также организовать автоматизированную систему управления

технологическим процессом, что приведёт к минимизации затрат на энергоносители и увеличит ресурс работы технологического оборудования.

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств для новых сложнооксидных матриц, которые не уступают по каталитическим параметрам известным сложнооксидным катализаторам, но при этом обладают рядом преимуществ. Полученные фазы обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере и совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для частичного окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах.

В России сосредоточено около 40% потенциальных запасов природного газа в мире. Важнейшим промежуточным продуктом при переработке метана является синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$), используемый в водородной энергетике, а также в синтезе аммиака и метанола, мировое производство которых оценивается в 108 и 107 т/год, соответственно. Традиционно синтез-газ получают в процессе парового реформинга метана. Этот процесс эндотермичен и, следовательно, требует больших энергозатрат. Альтернативный путь – парциальное каталитическое окисление метана, является экзотермической реакцией. Для реакции требуется чистый кислород, чтобы не допустить попадания окислов азота в смесь продуктов. Затраты на криогенную очистку кислорода составляют до 45% стоимости синтез газа. Для избежания дорогостоящей предварительной очистки кислорода, предложено использовать каталитический мембранный реактор (КМР), содержащий газоразделительные мембраны с нанесенным на них катализатором. Преимуществом процесса парциального окисления метана в КМР по сравнению с существующим промышленным способом является использование дешевого воздуха в качестве источника кислорода, а также снижение энергозатрат и значительное упрощение реакторного узла [15]. На сегодняшний день основной проблемой, тормозящей создание каталитических мембранных реакторов для данного процесса, является отсутствие материалов мембраны, обладающих высокой кислородной проницаемостью, химической и механической устойчивостью при высоких температурах [16].

Катализаторы на основе смешанных оксидов со структурой перовскита являются альтернативой катализаторам на основе благородных металлов в ряде различных высокотемпературных каталитических процессов промышленного синтеза и газоочистки, поскольку они способны сохранять свои каталитические и механические свойства в условиях жесткой реакционной среды. Анализ литературных данных для оксидов со структурой перовскита $\text{ABO}_{3-\delta}$, а также интенсивно исследуемых в последнее время фаз $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_{3-y}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$, $\text{B}=\text{Fe}$, Co , Mn) выявил зависимость фазового состава, морфологии и

каталитических свойств замещенных перовскитов от условий приготовления [17-35]. Известные литературные данные традиционно связывают увеличение каталитической активности при допировании с увеличением дефектности оксидов. Однако, в ряде работ показано, что при повышении температуры и понижении парциального давления кислорода происходит упорядочение дефектов, в частности, кислородных вакансий, с образованием структуры браунмиллерита [19]. Фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» сопровождается, с одной стороны, существенным изменением объема ($\Delta V/V \sim 5\%$), что может являться причиной разрушения мембраны. С другой, - приводит к резкому падению кислородной и электронной проводимости в результате локализации кислородных вакансий и смены характера проводимости [17].

Поэтому основная материаловедческая задача - поиск новых перспективных катализаторов, на сегодняшний момент остается нерешенной.

В настоящей работе на основе применения комплекса физико-химических методов показана корреляция между реальной структурой и каталитическими свойствами исследуемых фаз. Впервые выявлены каталитические свойства ряда фаз, которые при 100% степенях конверсии обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере и совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость.

Работы по созданию топливных элементов (ТЭ) интенсивно ведутся научными коллективами России и ведущих мировых центров (Германии, Дании, Японии). В простейшем варианте ТЭ состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов. Сердцем же ТЭ по праву считается электролит, использование его в твердом состоянии значительно упрощает конструкцию и позволяет достигнуть оптимальных технических характеристик. В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция перехода от классических топливных элементов с жидким электролитом к полностью твердотельным (как на основе полимерных матриц, так и оксидов). Несмотря на большой круг проблем, связанных с совместимостью компонентов ТЭ, до сих пор остается нерешенной основная задача – поиск высокотехнологичной электролитической мембраны с высокими и стабильными значениями ионной проводимости, минимальной газопроницаемостью. Топливные элементы с твердооксидным электролитом (ТОТЭ) имеют важные достоинства: использование неплатиновых катализаторов, относительная толерантность к каталитическим ядам, отсутствие жидких компонентов, миграция электролита и затопления электродов. Рабочие температуры ТЭ (в зависимости от типа носителя электролита) составляют 500-1000°C. При таких высоких температурах процессы на электродах протекают с большой скоростью при невысоких поляризациях. В последнее время ученые заинтересованы в создании твердоэлектролитных топливных элементов (ТТЭ), работающих в среднем

интервале температур (500-700°C), что является технологически более приемлемым. Основная проблема состоит в подборе технологичного и недорогого твердого электролита с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы, надежно сопрягаемого по обширнейшему комплексу физико-химических, физико-механических и функциональных характеристик с электродами, токопроводами и интерконнекторами. На сегодняшний день *не найдено оптимального решения* указанной проблемы, поэтому интенсивность поиска новых ТЭ не снижается.

В рамках настоящего исследования основное внимание было уделено поиску твердых электролитов, обладающих значимыми величинами ионной проводимости в средних температурах. С этой целью проводились исследования среди различных классов сложнооксидных систем, в частности, поиск был направлен на кислородноионные и протонные электролиты. Среди кислородноионных проводников удалось выявить новые высокопроводящие системы класса BIMEVOX, в частности, состав, допированный железом (BIFEVOX), обладающий не только высокими значениями проводимости, но и существенной термической устойчивостью, отсутствием фазовых переходов, что позволило провести испытание этого материала как электролита ТЭ. Использование протонных проводников на основе сложных оксидов в качестве мембран топливного элемента позволяет значительным образом сместить область рабочих температур к низким температурам. Однако для известных высокотемпературных протоников на основе допированных цератов ЩЗМ наиболее уязвимой является проблема быстрой деградации в атмосфере высоких паров воды. В рамках настоящего исследования были проведены испытания нового протонного проводника состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Данный электролит характеризуется не только высокими значениями униполярной протонной проводимости в области температур 350-500°C, но также важным является отсутствие фазовых переходов в области используемых температур, устойчивость к высоким pH_2O и в восстановительных условиях.

Разработанные растворные методы синтеза электролитов позволяют надеяться на возможность получения пленочных образцов, дальнейшее усовершенствование ячеек и получение значимых удельных характеристик модельных ТОТЭ.

Внедрение топливных элементов в промышленность требует разработки эффективных методов подготовки топливных газов (водорода или синтез-газа – смеси H_2 и CO). Традиционные методы получения водорода, например, путем электролиза воды, требуют больших энергозатрат. Широко применяемая в металлургической промышленности, конверсия природного топлива с парами воды также энергозатратный и неэкологический метод. В последние годы интенсивно стали развиваться мембранные методы дозированного

окисления природного газа до смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ – топлива пригодного для использования в ТОТЭ.

Преимущества мембранных технологий по сравнению с традиционными очевидны. Известно, что при прямом взаимодействии с кислородом природный газ сгорает полностью до H_2O и CO_2 . Если топливо и окислитель разделить специальным керамическим материалом – кислородпроводящей мембраной, то есть создать своеобразный мембранный реактор, окисление природного газа можно осуществить дозированно (неполностью) до нужных продуктов – смеси H_2 и CO .

Наибольший интерес представляют системы, в которых транспорт кислорода через мембрану осуществляется самопроизвольно под действием градиента химического потенциала кислорода на противоположных поверхностях. Материалом таких мембран являются оксиды со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью.

Существенным преимуществом электрохимического конвертера на смешанном проводнике по сравнению с устройствами на твердооксидных электролитах, проводящих только по ионам кислорода, является отсутствие электродов, токоподводов и коммутирующих материалов. С целью снижения затрат на электроэнергию используют подачу на анод газов-восстановителей.

Диапазон парциального давления кислорода, в котором функционирует кислородпроводящая мембрана условно можно разделить на области высоких ($1 \leq P_{\text{O}_2}$, атм $\leq 10^{-6}$) и низких ($10^{-7} \leq P_{\text{O}_2}$, атм $\leq 10^{-20}$) парциальных давлений кислорода. Мембраны, работающие в высокой области давлений, используются во многих технологических процессах, требующих непрерывной подачи чистого кислорода (получение кислорода из воздуха, глубокая очистка кислорода, регенерация кислорода в космических кораблях и подводных лодках и т.п.). В качестве материалов, работающих в этой области давлений, наиболее успешно зарекомендовали себя перовскитоподобные лантан-стронциевые кобальтиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, впервые предложенные в качестве кислородных мембран в 1988 году. Однако кобальтиты в низких областях парциального давления кислорода термодинамически не устойчивы, что значительно сужает область их использования в технике. В частности, при использовании мембраны в реакторах конверсии природного газа на поверхности оксида создается достаточно низкое парциальное давление кислорода, и оксид может быть восстановлен (разрушен).

При конверсии природного метана в мембранном реакторе на поверхности твердого кислородпроводящего оксида в газообразной фазе создается сложное химическое равновесие, чувствительное к соотношению содержания $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_4]$, $[\text{CO}]$, температуры (T) и общего давления (P) в системе. Материал мембраны должен быть термодинамически

устойчив при высоких температурах в интервале от давления кислорода в воздухе, вплоть до сильно восстановительной атмосферы $\lg(P_{O_2}/\text{атм})=-20$ и ниже.

В работе получен перспективный материал для создания конвертора природного газа, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, показавший стабильную работу как минимум в течение 100 часов, со степенью конверсии 96% и селективностью 97%. Материал гораздо более устойчив в восстановительной атмосфере, чем допированный кобальтит лантана.

Подводя итог, необходимо отметить, что задачи, поставленные перед настоящей работой, выполнены в полном объеме. Комплексный подход к решению поставленных проблем позволил получить ряд совершенно новых экспериментальных результатов, не уступающих мировому уровню в изучаемой области, создать и апробировать образцы керамических мембран и катализаторов с уникальными характеристиками. Проведенные исследования позволили разработать методы, позволяющие воспроизводимо изготавливать материалы с требуемым набором физико-химических свойств (химическая и механическая совместимость, ионно-электронная электропроводность (кислородная, протонная, смешанная), каталитическая активность по отношению к электродной реакции) и осознанно варьировать их для использования в качестве мембран электрохимических устройств и катализаторов. Полученные научные результаты существенным образом увеличили объем знаний о способах синтеза, структурных и размерных характеристиках ультрадисперсных материалов и керамики на их основе, практически значимых транспортных характеристиках материалов, изменению структурных характеристик и свойств материалов в зависимости от термодинамических параметров среды (T , P_{O_2}), состава газовой фазы (с учетом воды). Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, их новизна и научная значимость несомненна, что подтверждено выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, публикацией в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. По результатам проведенных исследований защищены две диссертации на степень кандидата наук, большое количество выпускных работ бакалавров, специалистов и магистров химии.

1. Морозова М.В. «Ультрадисперсные многокомпонентные материалы BIMEVOX: синтез, структура, свойства». Диссертация на степень кандидата наук. Дата защиты 18.06.2010 Диссертационный совет Д 212.286.12.
2. Догоева Е.Н. «Высокотемпературные протонные и смешанные проводники на основе перовскитоподобных оксидных фаз со структурным разупорядочением». Диссертация на степень кандидата наук. Дата защиты 24.12.2010. Диссертационный совет Д 212.286.12.

Полученные результаты могут быть использованы при организации экспериментов по проведению апробации мембран высокотемпературных топливных элементов, электрохимических конвертеров, датчиков, катализаторов в условиях, близких к реальным промышленным испытаниям.

4.2 Использование результатов НИР для разработки научно-образовательных курсов

Одной из важнейших задач, решаемых в рамках выполнения проекта, является повышение качества подготовки специалистов высшей квалификации (магистров, аспирантов), способных к продолжению научной и педагогической деятельности в области актуальных проблем химии, современного материаловедения, нанотехнологий. Для ее решения необходима разработка новых учебных курсов по химии и электрохимии оксидных систем, методам получения и аттестации перспективных материалов, что будет способствовать закреплению молодых специалистов в организациях и на предприятиях, связанных с разработкой и производством продукции для соответствующих отраслей экономики.

Проведенный глубокий анализ литературы по структурным, проводящим, каталитическим свойствам перовскитоподобных материалов, методам их получения послужил основой для модификации отдельных глав специальных курсов, читаемых для студентов специализаций «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Химия твердого тела» химического факультета Уральского университета. Практическое внедрение результатов НИР в образовательный процесс было реализовано в виде чтения лекционных курсов и проведения практических занятий в Уральском государственном университете по направлениям 020100 – «Химия»; 210600 – «Нанотехнология»; 010700 – «Физика». Апробация методов синтеза осуществлялась в рамках специальных курсов «Ионика твердого тела», «Высокотемпературная электрохимия твердого тела», «Методы получения наноразмерных материалов», «Прикладная химия твердого тела», «Синтез и свойства оксидных материалов». Новые экспериментальные наработки проекта были включены в лекционные курсы «Основы нанохимии и нанотехнологии», «Методы получения наноразмерных материалов». В специальных курсах студенты уровня магистратуры на примере полученных материалов освоили такие методы аттестации как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, растровую электронную микроскопию, метод лазерной дифракции, атомно-эмиссионный анализ.

С учетом полученных в работе результатов разработаны учебно-методические комплексы (УМКД) трех новых дисциплин. В них отражены новые данные по получению

однофазных ультрадисперсных порошков и гетерогенных смесей заданного состава, исследованию их физико-химических характеристик - состава, структуры, дисперсности, удельной поверхности, кислородной нестехиометрии; термической и химической стабильности, процессов спекания керамики, термического расширения в зависимости от температуры, состава образцов. Данные дисциплины входят в цикл специальных дисциплин Федерального государственного стандарта 3 поколения для магистрантов, обучающихся по направлению «Химия» 020100 (СДМ.00) в Уральском государственном университете и могут быть использованы также при подготовке магистрантов по направлениям «Нанотехнология» 210600; «Физика» 010700. Для всех УМКД созданы учебные пособия, описания лабораторного практикума. Далее в работе приведены УМКД для всех перечисленных дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Разработанные учебные материалы (пособия и описания лабораторного практикума) помещены в приложении.

Приложение А. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»

Приложение Б. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»

Приложение В. Учебное пособие и описание лабораторного практикума по курсу «Электрохимические методы исследования свойств материалов».

**4.2.1 УМКД дисциплины «Мембраны для электрохимических устройств:
получение и применение»**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»**

Факультет химический

Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение

Программа дисциплины

**Екатеринбург
2011**

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины **«Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»** составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 2

Общая трудоемкость дисциплины 108

В том числе:

лекций 36

семинаров

лабораторных работ 18

Составители (разработчики):

Емельянова Юлия Валерьевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии

Морозова Мария Витальевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

I Введение

1 Цель дисциплины

Проблема получения и исследования мембран для различных электрохимических устройств является актуальной научной и практической задачей. Наиболее существенными проблемами для создания эффективно работающих устройств до сих пор являются подбор материалов, обладающих химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости. Методы получения материалов весьма разнообразны, а их целевые свойства определяются комплексом причин различного характера, включающих в том числе, условия получения, кристаллическую и дефектную структуру материала и многое другое. Цель настоящего курса - сформировать у студентов комплексное представление о взаимосвязи методов и условий получения оксидных материалов с их целевыми характеристиками, показать возможности их применения в качестве мембран для различного типа электрохимических устройств.

2 Задачи дисциплины

Научить студентов самостоятельно планировать процесс получения материала определенного состава, правильно выбирать исходные компоненты и реактивы.

Познакомить студентов с основными классами оксидных веществ, которые являются перспективными для изготовления мембранных материалов. Осветить современное состояние проблем формирования и улучшения свойств данных материалов.

Охарактеризовать основные типы электрохимических устройств на основе твердотельных оксидных материалов.

3 Место дисциплины в системе высшего профессионального образования

Основой для изучения данной дисциплины являются общие курсы: «Общая химия», «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Аналитическая химия», «Коллоидная химия», «Химическая технология». Курс тесно взаимосвязан с другими специальными курсами подготовки химиков, работающих с современными перспективными материалами, такими как «Физическая химия твердого тела», «Электрохимические методы исследования свойств материалов», «Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов» и другие.

4 Требования к уровню освоения содержания курса

По окончании курса студенты должны

- уметь выбирать оптимальные методы синтеза порошков в зависимости от химической природы синтезируемого объекта и требований к размеру частиц;

- уметь получать и охарактеризовывать образцы керамических мембран;
- иметь представление о функциональных свойствах керамических мембран, и работе основных электрохимических устройств на их основе.

5 Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

В программу курса включено большое количество современных данных по методам получения сложнооксидных систем, разобраны принципы выбора оптимального способа получения, показаны возможности и ограничения различных методов. Приведены конкретные примеры из числа систем, результаты по которым получены в рамках выполнения ГК № П250.

В курсе запланировано проведение лабораторных работ, где студенты имеют возможность получить практические навыки проведения эксперимента, получить дополнительный опыт работы с оборудованием и материалами.

II Содержание курса

1 Разделы курсы, темы, их краткое содержание

I Методы синтеза твердофазных оксидных материалов

Классификации методов синтеза. Основные проблемы, возникающие при синтезе твердофазных материалов.

Керамическая технология получения твердооксидных материалов. Сущность метода. Достоинства и недостатки. Механохимический синтез. Факторы, влияющие на проведение механохимических реакций. Типы механохимических реакций. Достоинства и недостатки метода.

Растворные методы синтеза. Метод химического осаждения (соосаждения). Сущность метода, его разновидности. Исходные реагенты и осадители. Достоинства и недостатки метода. Золь – гель метод. Преимущества коллоидных растворов перед истинными. Гелеобразование и способы его осуществления. Мицеллярные и полимерные гели. Примеры реакций гелеобразования в зависимости от вида прекурсоров. Схема метода. Достоинства и недостатки метода. Гидротермальный метод. Сущность метода. Оборудование для проведения гидротермального синтеза. Исходные реагенты для синтеза. Достоинства и недостатки метода. Распылительная сушка. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода. Метод сжигания. Сущность метода. Требования, предъявляемые к восстановителям. Достоинства и недостатки метода. Глицин-нитратный метод. Взаимодействие глицина с металлическими компонентами исходных растворов. Метод Печини. Варианты метода. Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология. Принципиальная

схема метода. Пиролиз полимерно-солевых композиций. Общая схема метода. Требования, предъявляемые к полимерным материалам. Достоинства и недостатки.

Методы, основанные на конденсации из газовой фазы. Метод электровзрыва металлических проволок. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода. Метод импульсного лазерного испарения. Сущность метода. Достоинства и недостатки метода.

II Перспективные оксидные материалы для мембран

Современные материалы кислородных мембран. Их достоинства и недостатки. Принципы улучшения целевых свойств кислородных мембран: повышение смешанной и кислородно-ионной электропроводности. Влияние допирования оксидных систем на перенос кислорода.

Электролиты на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием. Механизм увеличения анионной кислородной проводимости при допировании. Электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Структура, механизм электропроводности. Достоинства электролита на основе допированного оксида церия. Электролиты и мембраны на основе галлата лантана LaGaO_3 . Висмутсодержащие оксидные материалы – твердые растворы на основе оксида висмута; семейство BIMEVOX, молибдаты и вольфраматы висмута.

Протонные электролиты. Общие сведения о протонных проводниках, их классификации. Высокотемпературные протонные проводники. Механизм возникновения протонных дефектов в оксидных фазах. Транспортные характеристики высокотемпературных протонных проводников с примесным разупорядочением и структурным разупорядочением кислородной подрешетки. Механизм протонного переноса в высокотемпературных протонных проводниках.

III Применение мембранных материалов. Типы устройств

Топливные элементы (ТЭ). Принцип действия. Преимущества по сравнению с традиционными методами производства энергии. Основные типы водородно-кислородных топливных элементов: щелочные, фосфорнокислые, карбонатно-расплавные, твердооксидные топливные элементы, ТЭ на протонообменной мембране.

Электрические характеристики топливного элемента. ЭДС разомкнутой цепи топливного элемента. Составляющие поляризационной кривой элемента при протекании тока. Электрохимический генератор. Проблема подготовки топлива для топливных элементов.

Схема работы топливного элемента с твердым кислород-ионным электролитом (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы с внутренней конверсией топлива. Трубочатая и планарная конструкции высокотемпературных систем твердооксидных топливных элементов. Технологические особенности и проблемы изготовления мембран для ТОТЭ.

Электролизеры и электрохимические конвертеры. Способы получения водорода в твердотельных электрохимических устройствах. Принцип действия оксидных мембранных конверторов. Вывод уравнения для потока кислорода через оксидную мембрану. Требования к кислородным мембранам. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере.

Потенциометрические датчики состава газа на основе твердооксидных электролитов. Принцип действия. Датчики на кислород. Датчики на водородсодержащие газы. Примеры.

2 Темы лабораторных работ

1. Синтез сложнооксидного соединения глицин-нитратным методом.
2. Синтез сложнооксидного соединения методом соосаждения.
3. Приготовление и аттестация оксидной керамики.

3 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы.

1. Какие методы получения твердофазных оксидных материалов вам известны? Какие существуют классификации методов?
2. В чем сущность керамического метода синтеза? Каковы его достоинства и недостатки? Какие исходные вещества следует взять для синтеза образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$? Приведите уравнения реакций и схему синтеза.
3. Какие преимущества дает использование механохимического метода синтеза?
4. Какие растворные методы синтеза Вам известны? Как их классифицируют?
5. В чем сущность метода соосаждения? В чем его достоинства и недостатки? Опишите этапы синтеза образца $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ данным методом.
6. Опишите основные этапы синтеза сложных оксидов золь-гель методом. В чем преимущества данного метода?
7. В чем сущность метода пиролиза полимерно-солевых композиций? Охарактеризуйте основные этапы метода на примере синтеза сложного оксида $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$.
8. Какие критерии следует учитывать при выборе оптимального метода синтеза?
9. Соединения каких классов сложных оксидов являются перспективными с точки зрения изготовления мембранных материалов?
10. Охарактеризуйте современные материалы для кислородных мембран? Каковы их достоинства и недостатки?
11. Каким образом допирование оксидных систем влияет на величину кислородно-ионного переноса?

12. Охарактеризуйте свойства электролитов на основе оксида циркония, допированного иттрием? Как допирование влияет на структуру оксида? На свойства?
13. Охарактеризуйте свойства электролиты на основе оксида церия CeO_2 . Какова их структура? Каков механизм проводимости?
14. Охарактеризуйте свойства электролитов на основе галлата лантана LaGaO_3 . Каковы возможности их практического использования в качестве мембранных материалов?
15. Охарактеризуйте свойства материалов на основе висмутсодержащих соединений. Каковы их основные достоинства и недостатки?
16. Какие вещества называют протонными проводниками? По каким признакам их можно классифицировать?
17. За счет чего в сложнooksидных фазах может возникать протонная проводимость?
18. Какие классы высокотемпературных проводников вам известны? Охарактеризуйте их. В чем различие сложных оксидов с примесным и структурным разупорядочением подрешетки кислорода?
19. Каков механизм протонного транспорта в высокотемпературных протонных проводниках?
20. Каков принцип действия топливного элемента? Каковы его преимущества по сравнению с традиционными методами производства энергии?
21. Охарактеризуйте основные типы водородно-кислородных топливных элементов.
22. Как работает твердооксидный топливный элемент? В чем его преимущества перед другими топливными элементами?
23. Какие существуют особенности и проблемы при изготовлении мембран для ТОТЭ? Какие требования предъявляются для материалов данных мембран?
24. Электролизеры и электрохимические конвертеры. Каков принцип действия оксидного мембранного конвертера?
25. Охарактеризуйте принцип работы потенциометрического датчика состава газа на основе твердого электролита?

4 Примерный перечень вопросов к зачёту.

Теоретические вопросы

1. Методы синтеза. Керамический метод синтеза оксидных материалов. Достоинства и недостатки метода.
2. Методы синтеза. Растворные методы синтеза твердофазных оксидных материалов, их классификация. Характеристика одного из растворных методов синтеза.
3. Методы синтеза. Растворные методы синтеза оксидных веществ. Сущность золь-гель метода, основные стадии синтеза, достоинства и недостатки.

4. Методы синтеза. Методы, основанные на конденсации из газовой фазы. Сущность метода электровзрыва металлических проволок. Достоинства и недостатки метода.
5. Оксидные материалы с чисто ионной проводимостью. Возможности их применения в современной энергетике.
6. Оксидные материалы с кислородно-ионной проводимостью. Электролиты на основе допированного оксида циркония.
7. Электролиты на основе допированного оксида церия. Структура механизм проводимости.
8. Электролиты на основе Bi_2O_3 и родственных соединений. Достоинства и недостатки.
9. Оксидные материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Возможности их применения в современной энергетике.
10. Высокотемпературные протонные проводники. Классы соединений. Конкретные примеры. Причина появления протонной проводимости. Механизм протонного переноса.
11. Протонные электролиты. Возможности их применения в современной энергетике.
12. Топливные элементы: от прототипа к последним разработкам. Классификации топливных элементов.
13. Топливные элементы с твердыми электролитами. Современные технологии создания производительных ТОТЭ. Конструкции ТОТЭ
14. Принцип действия оксидных мембранных конвертеров. Термодинамические условия конверсии метана в оксидном мембранном конвертере.
15. Применение твердых электролитов для создания датчиков-газоанализаторов. Примеры.

Вопросы практической направленности

1. Разработайте наиболее рациональную схему получения керамики кобальтита лантана-стронция, если исходными материалами для синтеза являются: металлический кобальт, карбонат стронция, оксид лантана.
2. Охарактеризуйте метод пиролиза полимерно-солевых композиций. На основе данного метода предложите схему синтеза сложного оксида $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$
3. Охарактеризуйте керамический метод синтеза. Предложите схему твердофазного синтеза образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-x}$ ($x=0.3$), обоснуйте выбор исходных веществ.
4. Охарактеризуйте метод соосаждения. На основе данного метода предложите схему синтеза образца $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11}$ ($x=0.2$).
5. Опишите способ приготовления керамики из ультрадисперсного оксидного порошка, а также методы, которые можно использовать для аттестации данной керамики.

6. Охарактеризуйте методы получения ультрадисперсных порошков, основанные на конденсации из газовой фазы. Предложите способ получения оксида алюминия, оксида висмута, оксида кобальта.

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		
1	Методы синтеза твердофазных оксидных материалов. Классификация методов. Керамическая технология получения твердооксидных материалов.	6	-	6	12
2	Растворные методы синтеза	8	12	12	32
3	Методы, основанные на конденсации из газовой фазы	4	-	8	12
4	Перспективные оксидные материалы для мембран. Современные материалы кислородных мембран.	6	6	12	24
5	Протонные электролиты	4	-	8	12
6	Применение мембранных материалов. Типы устройств. Топливные элементы.	4	-	4	8
7	Электролизеры и электрохимические конвертеры. Потенциометрические датчики состава газа.	4	-	4	8
	<i>Всего</i>	36	18	54	108

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1. Рекомендуемая литература (основная)

1. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М. Издательский центр «Академия». 2006. 304 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, М.: Мир. 1988. 555 с.
3. Жуковский В.М., Петров А.Н.. Термодинамика и кинетика твердофазных реакций. Свердлов.: Уральск. гос.ун-т. 1987. Т.1. 121с., Т.2. 134 с.
4. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. Мир. 1969. 654 с.

5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 380 с.
6. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия. 1982. 320 с.
7. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч.2. М. 1963.
8. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир. 1983. 359 с.
9. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.
10. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2005. 336 с.
11. Гусев А.И. Нанометриалы, наноструктуры, нанотехнологии. М: ФИЗМТЛИТ. 2005. 416 с.
12. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
13. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС. 2005. 362 с.
14. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: Учебное пособие. СПб: Изд-во СПб ун-та. 1996. 108 с.
15. Хенней Н. Химия твердого тела. М. Мир. 1971. 244 с.
16. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. Уч.Пособие. Изд-во УрГУ. Свердловск. 1987. 112 с.
17. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. М. Metallurgia. 1995. В 2-х т.: Т.1.480 с. Т.2. 320 с.
18. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах. М. Мир. 1975. 396 с.
19. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М. Metallurgia. 1978. 215 с.
20. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М. Наука. 1979. 343 с.
21. Авакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск. 2009. 342 с.
22. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПбГУ. 2000. Т.1. 617 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М. Высшая школа. 1978. 255 с.
2. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М. Изд-во МГУ. 1975. 276 с.
3. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Metallurgia. 1988. 575 с.
4. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Metallurgia. 1979. 470 с.
5. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука. 2006. 221с

6. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 192 с.
7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир. 2002. 292 с.
8. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Nanotechnology News Network. 2005. 444 с.
9. J. Maier. Physical Chemistry of Ionic Materials. Wiley. 2004. 526 p.
10. A.J. Bosman, H.J. van Daal. Small-polaron versus Band Conduction in some Transition Oxides.//Advances in Physics. 1970. V.19. №.77. P. 118
11. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия. 1974. 207 с.
12. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скуидии А. М.. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы.//Электрохимия. 2003. Т.39. №9. С. 1027-1045.
13. Burchardta T., Gouerec P., Sanchez-Cortezon E. Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations.// Fuel. 2002. V.81. P.2151.
14. Cifrain M., Kordesch K.V. Advances. aging mechanism and lifetime in AFCs with circulating electrolytes.// J. Power Sources. 2004. V. 127. P. 234.
15. Gulzow E., Schulze M., Gerke U. Bipolar concept for alkaline fuel cells.// J. Power Sources. 2006. V.156. P.1–7.
16. Ferguson R.B.. Apollo Fuel Cell Power System, Proc. 23rd Annual Power Sources Conf. 1969. P. 11-13.
17. Fuel Cell Handbook. Eds.: J. H. Hirschenhofer et al. Morgantown. West Virginia. 1998. P.1-21.
18. Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species". H.E. Barner and R.V. Scheuerman, Wiley-Interscience, New York. 1978.
19. Bouwmeester H. J. M.. Dense ceramic membranes for methane conversion.// Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141–150.
20. Tguchi K.. Internal reforming. in: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application. Eds.: W. Vielstich et al. Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England. 2003. P.1057.
21. Frade J.R., Kharton V.V., Yaremchenko A., Naumovich E., Methane to syngas conversion Part I. Equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials.// Journal of Power Sources. 2004. V.130. P. 77–84.
22. Nguyen Q. Minh, Review. Solid oxide fuel cell technology–features and applications // Solid State Ionics. 2004. V.174. P.271–277.
23. Tietz F., Buchkremer H.-P., Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2002. V.152– 153. P.373– 381.

24. Yamamoto O., Low temperature electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. p.1002.
25. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu.. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview // J. Solid State Electrochem. 2006. V.10. P.517-537.
26. Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V., Cherepanov V.A., Kofstad P.. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ //Solid State Ionics. 1995. V.80. P.189-199.
27. Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Petrov A.N. Oxide ion transport in undoped and Cr-doped $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 2007. V.178. P.1458–1462
28. Steele B.C.H. Materials for IT-SOFC stacks // Solid State Ionics. 2000. V.134 P. 3–20.
29. Kawada T. and Mizusaki J. Current electrolytes and catalysts, in: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. P.987.
30. Weber A., Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications // Journal of Power Sources. 2004. V.127. P.273-283.
31. Hilpert K., Quadackers W. J. and Singheiser L. Interconnects, in: Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Application, Eds.: W. Vielstich et al., Vol. 4: Fuel Cell Technology and Applications. Wiley and Sons. Chichester. England. 2003. P. 987.
32. Zuev A., Singheiser L., Hilpert K. Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites // Solid State Ionics. 2002. V.147. P.1 – 11.
33. Hilpert K., Steinbrech R.W., Boroomand F. and all. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on LaCrO_3 for solid oxide fuel cells (SOFC) // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V.23. P.3009–3020.
34. Fergus J.W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects // Solid State Ionics. 2004. V.171. P.1–15.

VI Ресурсное обеспечение курса

Лаборатории оснащены необходимым оборудованием для синтеза образцов различными методами и приготовления керамики: печи, плиты, прессы, мельницы, ступки, посуда и реактивы.

4.2.2 УМКД дисциплины «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»**

Факультет химический

**Получение и изучение свойств катализаторов для защиты
атмосферы от выбросов токсичных веществ**

Программа дисциплины

**Екатеринбург
2011**

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины **«Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»** с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 3

Общая трудоемкость дисциплины 108

В том числе:

лекций 24

семинаров

лабораторных работ 12

Составители (разработчики)

Кочетова Надежда Александровна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии

Буянова Елена Станиславовна, к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета

Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

I Введение

1 Цель дисциплины

Основной целью курса является ознакомление студентов с методами очистки отходящих газов в промышленности, теплоэнергетике, на транспорте для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Важным моментом является понимание студентами общих закономерностей гетерогенного катализа, принципов использования каталитических методов защиты атмосферы, методологии создания высокоэффективных катализаторов. Чтение данного курса создает научную базу для выполнения студентами квалификационных работ, связанных с получением и исследованием сложнооксидных катализаторов.

2 Задачи дисциплины

Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ является одной из приоритетных современных задач. Каталитический метод при этом – один из наиболее перспективных. Технология получения и использования каталитических материалов является прецизионной и относится к разряду так называемых высоких технологий. Для ее реализации требуется высокая квалификация исполнителей, знание ими основных физико-химических закономерностей осуществляемых процессов. Задачей настоящего курса является подготовка квалифицированных специалистов, исследователей в области получения и применения композиционных каталитических материалов.

3 Место дисциплины в системе высшего профессионального образования (какие дисциплины используются в качестве основы для данной и для каких используется данная дисциплина)

При получении твердофазных каталитических материалов в качестве исходных и промежуточных продуктов используются как собственно твердые реагенты, так и жидкие среды, растворы, расплавы, пленочные композиции, включающие органические соединения, в том числе полимеры. Поэтому данный курс базируется на знании основ физической химии и химии твердого тела, физики, а, кроме того неорганической, аналитической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений. Курс позволяет расширить и углубить знания применительно к реальным задачам, научить студентов максимально использовать накопленный научный багаж.

4 Требования к уровню освоения содержания курса (приобретаемые компетенции, знания, умения, навыки)

По окончании курса студенты должны:

- знать основные источники загрязнения атмосферы и способы ее очистки

- уметь получать каталитические материалы и провести их аттестацию
- знать основные закономерности каталитических процессов окисления углерода и оксида углерода
- уметь организовать эксперимент по исследованию каталитической активности материалов

5 Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

Курс лекций обеспечен демонстрационным материалом в виде образцов различных каталитических материалов, микрофотографий, таблиц, графиков, схем, в т.ч. в мультимедийном виде. Для лабораторного практикума используются методики и составы материалов, полученные в рамках выполнения ГК № П250.

II Содержание курса

1 Разделы курсы, темы, их краткое содержание

I Атмосфера и источники ее загрязнения

Общая характеристика атмосферы как одной из важнейших частей природной среды. Основные источники загрязнения атмосферы. Характеристика техногенных выбросов. Транспорт, энергетика, металлургия, химическая промышленность и пр. Поведение веществ в атмосфере, время жизни.

II Методы очистки газов от токсичных веществ

Общая характеристика методов очистки газов. Понятие об абсорбционной очистке отходящих газов. Адсорбционный метод удаления вредных веществ. Термические и термохимические способы обезвреживания загрязнений, другие методы. Каталитическая очистка газов от токсичных веществ.

Обзор методов очистки газов от различных видов газообразных токсичных веществ: денитрификация; десульфуризация (очистка от соединений серы, SO_2 , H_2S , CS_2 , меркаптанов) и очистка от галогенов и их соединений.

Обеспыливание промышленных выбросов. Краткая характеристика процессов и аппаратов. Сухая, мокрая очистка, электроочистка, обезвреживание аэрозолей (туманов).

III Общие закономерности гетерогенного катализа

Каталитическая активность и методы ее определения. Основные механизмы гетерогенного катализа. Катализ на оксидах и каталитическое окисление. Общая характеристика и особенности кинетики. Каталитическое окисление оксида углерода. Полное и парциальное окисление углеводородов. Основные характеристики и методы

получения катализаторов. Пористая структура, прочность, форма и размер гранул катализаторов. Дезактивация катализаторов.

IV Удаление сажи. Использование сложнооксидных катализаторов

Каталитические свойства сложнооксидных композиций. Каталитическое окисление углерода кислородом воздуха. Воздействие сложнооксидных катализаторов на реакции восстановления оксидов азота углеродом. Особенности каталитического окисления сажи. Моделирование процессов каталитического окисления частиц углерода. Окисление сажи в выхлопных газах дизельных двигателей.

2 Темы лабораторных работ

1. Исследование каталитической активности сложнооксидных катализаторов реакциях окисления газов

2. Изучение каталитической активности оксидов в реакции окисления сажи

3 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы.

1. Каковы основные источники загрязнения атмосферы? Дайте характеристику техногенных выбросов.
2. Дайте общую характеристику методов очистки газов. Что такое адсорбционный метод очистки?
3. Какие существуют методы для проведения денитрификации и десульфуризации?
4. Каким образом производится обеспыливание промышленных выбросов?
5. Назовите стадии гетерогенно-каталитической реакции
6. Что такое промотор?
7. Какие вы знаете методы получения катализаторов?
8. Какие вы знаете процессы каталитического окисления?
9. Дайте общую характеристику процесса парциального окисления углеводородов
10. Дайте общую характеристику процесса полного окисления углеводородов

4 Примерная тематика рефератов, курсовых работ.

1. Изучение каталитических процессов дожигания монооксида углерода.
2. Изучение процесса каталитического окисления сажи.
3. Очистка отходящих газов в промышленности.
4. Очистка отходящих газов теплоэнергетики.
5. Каталитические методы нейтрализации выхлопных газов автотранспорта.
6. Эффект промотирования сложнооксидных каталитических материалов.
7. Наноструктурированные катализаторы: получение, свойства, применение.

5 Примерный перечень вопросов к зачёту.

1. Основные понятия и определения в гетероганном катализе.
2. Адсорбция и ее роль в катализе. Силы, действующие при физической адсорбции.
3. Хемосорбция. Примеры хемосорбированных комплексов.
4. Термодинамика и энергетика физической и химической адсорбции.
5. Стадии гетерогенно-каталитической реакции. Кажущая и истинная энергия активации.
6. Причины, обуславливающие увеличение скорости гетерогенно-каталитической реакции по сравнению с гомогенной.
7. Получение катализаторов
8. Пористая структура катализаторов. Методы определения удельной поверхности.
9. Промотирование катализаторов. Структурные и текстурные промоторы.
10. Общая характеристика атмосферы. Причины загрязнения атмосферы.
11. Абсорбционная очистка отходящих газов
12. Адсорбционный метод удаления вредных веществ
13. Каталитическое окисление оксида углерода
14. Полное и парциальное окисление углеводородов

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		
1.	Атмосфера и источники ее загрязнения.	4	-	14	18
2.	Методы очистки газов от токсичных веществ	6	-	14	20
3.	Общие закономерности гетерогенного катализа	8	6	30	44
4.	Удаление сажи. Использование сложнооксидных катализаторов	6	6	14	26
	<i>Всего:</i>	24	12	72	108

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1 Рекомендуемая литература (основная)

1. Вредные вещества в промышленности/ Справочник. М., 1982.Т.1-3.

2. Охрана окружающей природной среды: под ред. Г.В. Дуганова. Киев, 1988.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ М. Наука, 1986.-304 с.
4. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики Новосибирск, Наука, 1987.-536с.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода Киев, «Наукова думка», 1977.-360 с.
6. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова Думка, 1978. 375с.
7. Родионов А.И. и др. Защита биосферы от промышленных выбросов М. Химия, КолоС, 2005. 392 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
2. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2007.
3. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512с.
5. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176с.

VI Ресурсное обеспечение.

Печное оборудование с терморегуляторами; газовый хроматограф-квадрупольный масс-спектрометр Perkin Elmer GS/MS 600 D, газоанализатор Testo 360 XL.

4.2.3

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»**

Факультет химический

Электрохимические методы исследования свойств материалов

Программа дисциплины

**Екатеринбург
2011**

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Черепанов В.А.

(Подпись)

(Дата)

Программа дисциплины **«Электрохимические методы исследования свойств материалов»** составлена в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования №547 от 20.05.10 к освоению основных образовательных программ *магистратуры* по направлению подготовки *Химия (вариативная часть профессионального цикла магистерской программы М.2)*

Семестр 3

Общая трудоемкость дисциплины 100

В том числе:

лекций 36

семинаров _____

лабораторных работ 12

Составители (разработчики):

Анимица Ирина Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии
Буянова Елена Станиславовна, к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии
Емельянова Юлия Валерьевна, к.х.н., ассистент, кафедра аналитической химии
Кочетова Надежда Александровна, к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии

Рекомендовано к изданию учебно-методической комиссией химического факультета
Протокол заседания № 46 от 26.10.2010

СТРУКТУРА ПРОГРАММЫ

I Введение

В современную эпоху без применения моно- и поликристаллических, а также аморфных функциональных материалов, в том числе, полученных методами нанотехнологий, невозможно представить ни одну область науки и техники. Исследование процессов электропереноса является необходимой задачей при аттестации современных неорганических материалов и определении возможных областей их практического использования. В связи с этим, для студентов, специализирующихся в области химии и электрохимии оксидных систем, современного материаловедения, нанотехнологий, чрезвычайно важно иметь комплексное представление об электрохимических методах исследования.

Цель дисциплины

Сформировать у студентов системное представление об основных методах исследования электрических свойств твердых тел, развить практические навыки организации и проведения электрохимического эксперимента.

Задачи дисциплины

Задача учебного курса – обучить студентов современным фундаментальным теоретическим представлениям о транспортных явлениях в твердом теле и основам соответствующих экспериментальных методов исследований механизмов и параметров переноса. Рассмотреть теоретические основы ряда электрохимических методов. Показать применение каждого из методов на примере изучения конкретных систем и проанализировать подходы к трактовке результатов. Оценить возможности и ограничения методов. Разобрать методические особенности проведения электрохимических экспериментов, а также способы обработки полученных результатов и их представления.

Место дисциплины в системе высшего профессионального образования (какие дисциплины используются в качестве основы для данной и для каких используется данная дисциплина)

Явления электро- и массопереноса в твердых телах – это научная область знаний, находящаяся на стыке нескольких наук, в частности, электрохимии, химии и физики твердого тела, электроники и автоматики. Полученные знания являются основой успешного выполнения магистерских диссертационных работ, а также сдачи итогового государственного экзамена по специальным дисциплинам.

Требования к уровню освоения содержания курса (приобретаемые компетенции, знания, умения, навыки)

По окончании курса студенты должны:

- Исходя из предполагаемых свойств объекта, уметь выбирать наиболее подходящие методы исследования, комбинация которых позволит получить полную информацию об электрических свойствах исследуемого вещества.
- Уметь организовывать эксперимент по измерению электрических свойств образца, овладеть основными навыками практической реализации изученных методов анализа.
- Уметь обрабатывать экспериментальные данные, получать из них наиболее полную информацию и давать интерпретацию результатов.

Методическая новизна курса (новые методики, формы работы, авторские приемы в преподавании курса)

В программу курса включено большое количество современных данных по исследованию сложнооксидных систем, на примере которых детально разобраны принципы выбора методов исследования, показаны их возможности и ограничения, дан системный подход к интерпретации результатов. Приведены конкретные примеры из числа систем, результаты по которым получены в рамках выполнения ГК № П250.

В курсе запланировано проведение лабораторных работ по использованию метода импедансной спектроскопии, где студенты имеют возможность получить практические навыки проведения эксперимента, получить опыт работы с оборудованием и измерительными приборами.

Отчетность по предмету предусматривает обработку, графическое представление и интерпретацию конкретных экспериментальных результатов. Для выполнения этого задания студенты должны самостоятельно освоить ряд компьютерных программ.

Содержание курса

1 Разделы курса, темы, их краткое содержание

I Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Основные понятия и определения.

Основное уравнение переноса, движущие силы. Классификация процессов переноса.

Общая электропроводность кристалла, природа проводимости, дифференциация общей электропроводности на составляющие, числа переноса. Подвижность носителей заряда: абсолютная и электрохимическая.

Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Собственная и примесная проводимость. Зависимость от температуры. Квазисвободные и локализованные состояния электронов в твердых телах. Поляронная проводимость.

II Методы измерения электропроводности твердых тел

Особенности электрических измерений на постоянном и переменном токе. Методы измерения электропроводности твердых тел в зависимости от способа формирования измерительной ячейки: двух-, трех- и четырехконтактные методы измерения. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.

Метод импедансной спектроскопии. Теоретические основы метода. Проблемы интерпретации результатов. Эквивалентные электрические схемы и их анализ. Физический смысл параметров эквивалентных схем. Рассмотрение процессов, протекающих в электрохимических ячейках, на основе данных импедансометрии. Перенос основных и неосновных носителей заряда. Элементы Варбурга и постоянного сдвига фаз в электрохимических схемах. Спектры импеданса электронных, ионных проводников. Импеданс поверхностных слоев. Импеданс монокристаллов. Изучение электрохимических процессов с применением импедансной спектроскопии. Модели поликристалла и определение на их основе внутри- и межкристаллической электропроводности.

Анализ температурных зависимостей электропроводности. Расчет энергий активации. Примеры обработки и интерпретации результатов.

Зависимость электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе. Теоретические основы метода и детали практической реализации. Зависимость электропроводности сложнооксидных соединений от парциального давления кислорода на примере систем твердых растворов $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ и $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$. Обработка и интерпретация результатов измерений. Информативные возможности метода.

Зависимость электропроводности от парциального давления паров воды. Интерпретация результатов измерений на примере твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

III Методы определения чисел переноса. Дифференциация общей электропроводности.

Метод Тубандта. Теоретические основы метода и его практическая реализация. Возможности и ограничения метода при исследовании оксидных и сложнооксидных систем. Интерпретация экспериментальных результатов на примере ниобата стронция $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ и ниобата лития LiNbO_3 .

Определения чисел переноса по диффузионным данным. Возможности и ограничения метода.

Поляризационный метод определения чисел переноса. Теоретические основы метода. Примеры организации измерительных ячеек и интерпретация полученных данных для систем с соионным характером проводимости.

Метод ЭДС. Теоретические основы метода. Особенности постановки и проведения эксперимента, причины возможных ошибок измерений. Вариант метода ЭДС для

определения кажущегося числа переноса протонов. Пример результатов исследования кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Модификации метода ЭДС, позволяющие снизить систематическую погрешность измерений: метод ЭДС с точечным электродом (на примере результатов допированного оксида циркония $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$); метод ЭДС с активной нагрузкой.

Определение чисел переноса из зависимости электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе. Определение величины ионной проводимости из зависимостей «общая электропроводность – парциальное давление кислорода» и расчет ионных чисел переноса на примере данных для кислородно-протонных проводников состава $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$. Комбинация результатов, полученных в атмосферах с различной влажностью, и возможность дифференциации ионного вклада проводимости на кислородно-ионную и протонную составляющие.

IV Общие вопросы методики проведения электрических измерений

Подготовка образцов для электрических измерений. Подбор параметров прессования порошковых материалов и режимов отжига. Контроль плотности полученной керамики. Методика нанесения электродов.

Организация измерительной ячейки и ее предварительная тренировка. Способы вариации и контроля температуры, парциального давления кислорода и парциального давления паров воды в измерительной ячейке. Признаки достижения системой термодинамического равновесия при заданных условиях внешней среды. Оптимизация режимов измерений.

Обработка и представление экспериментальных результатов.

1. Темы лабораторных работ

1. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовых эквивалентов
2. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки
3. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки при поляризации постоянным током

2 Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте особенности измерения электропроводности твердых тел на постоянном и переменном токе.

2. Каким образом реализуется двухконтактный метод измерения электропроводности? Для исследования каких объектов он может использоваться?
3. Каковы достоинства четырехконтактного метода измерения электропроводности? Как этот метод реализуется на практике?
4. Опишите трехконтактный метод измерения электропроводности. Каковы его достоинства?
5. В чем сущность метода электрохимического импеданса? Каковы его основные достоинства? Существуют ли ограничения данного метода?
6. Каким образом осуществляется интерпретация результатов метода импедансной спектроскопии?
7. Какой эквивалентной схемой можно пользоваться при обработке экспериментальных данных керамического образца твердого электролита с преимущественно ионным типом переноса? Проанализируйте физический смысл всех параметров эквивалентной схемы.
8. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока электродов, обратимым по основным носителям.
9. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока электродов, обратимых по не основным носителям.
10. Нарисуйте эквивалентную схему цепи переменного тока идеально поляризуемого электрода в твердом электролите.
11. Какую информацию можно извлечь из анализа температурной зависимости общей электропроводности образца?
12. Чем обусловлен вид зависимости электропроводности твердых веществ от активности летучего компонента в газовой фазе?
13. Приведите общий вид изотермических зависимостей концентраций дефектов, электропроводности и суммы ионных чисел переноса для гипотетического оксида MeO , характеризующегося ионным разупорядочением.
14. Приведите общий вид изотермических зависимостей концентраций дефектов, электропроводности и суммы ионных чисел переноса для гипотетического оксида MeO , характеризующегося электронным разупорядочением.
15. Как могут выглядеть зависимости электропроводности сложнооксидных кислородно-протонных электролитов от парциального давления паров воды? С точки зрения квазихимических представлений объясните реализацию наклонов $1/2$ и $1/3$ на данных зависимостях.

16. Охарактеризуйте метод Тубанта. Как он реализуется на практике? Каковы его возможности и ограничения?
17. Возможно ли определение чисел переноса по диффузионным данным? Результаты каких измерений следует использовать?
18. В чем сущность поляризационного метода определения чисел переноса?
19. Охарактеризуйте метод ЭДС для измерения чисел переноса. Укажите его достоинства и недостатки. Какие особенности метода следует учитывать при проведении эксперимента для получения более точных результатов?
20. Может ли метод ЭДС быть использован для определения кажущегося числа переноса протонов? Как его следует реализовать?
21. В чем особенность метода ЭДС с точечным электродом? В каких ситуациях целесообразно использовать эту модификацию метода?
22. В чем особенность метода ЭДС с активной нагрузкой?
23. Какую информацию можно извлечь из данных зависимости электропроводности твердого тела от активности летучего компонента в газовой фазе? Как проводится обработка этих данных?
24. Как подобрать температуру спекания керамики при приготовлении образцов для электрических измерений?
25. Охарактеризуйте методы определения плотности керамических образцов.
26. Каким образом можно задавать необходимое парциальное давление паров воды в измерительной ячейке? Как осуществляется контроль влажности?
27. Какие существуют способы для задания и контроля парциального давления кислорода в измерительной ячейке?
28. Охарактеризуйте принцип работы электрохимического кислородного насоса.

3 Примерный перечень вопросов и заданий к зачёту

Теоретическая часть

1. Ионная проводимость в твердых телах. Зависимость от температуры. Собственная и примесная проводимость.
2. Ионная проводимость в твердых телах. Зависимость от парциального давления неметалла в газовой фазе.
3. Электронная проводимость. Зонный и поляронный механизмы проводимости. Зависимость от температуры.
4. Особенности измерения электропроводности твердых тел на постоянном и переменном токе.

5. Двухконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
6. Трехконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
7. Четырехконтактный метод измерения электропроводности. Особенности практической реализации, возможности и ограничения.
8. Теоретические основы метода электрохимического импеданса.
9. Обработка результатов метода электрохимического импеданса. Эквивалентные электрические схемы, физический смысл их параметров.
10. Этапы исследования импеданса электрохимической системы.
11. Импеданс и эквивалентные схемы последовательного соединения сопротивления и емкости, параллельного соединения сопротивления и емкости, последовательного соединения сопротивлений и параллельного соединения емкости.
12. Импеданс и эквивалентная схема ячейки твердого электролита с блокирующими электродами.
13. Числа переноса. Метод Тубандта. Возможности и ограничения метода.
14. Определения чисел переноса по диффузионным данным. Возможности и ограничения метода.
15. Поляризационный метод определения чисел переноса.
16. Числа переноса. Метод ЭДС. Возможности и ограничения метода.
17. Метод ЭДС с точечным электродом. Метод ЭДС с активной нагрузкой.
18. Числа переноса. Определение чисел переноса из зависимостей электропроводности от активности летучего компонента в газовой фазе.

Практическая часть

На зачете студент получает результаты экспериментальных измерений конкретного образца, обрабатывает их и представляет в графическом виде. Задание выполняется на компьютере с использованием необходимого программного обеспечения.

Возможные формулировки заданий:

1. Даны результаты измерений керамического образца методом импедансной спектроскопии для ряда температур. Известно, что образец является твердым электролитом с преимущественно ионным типом проводимости. Предложить и обосновать эквивалентную электрическую схему для обработки полученных данных. Рассчитать сопротивление объема

образца и сопротивление границ зерен. Построить температурную зависимость электропроводности.

2. Даны результаты измерений керамического образца методом импедансной спектроскопии при различных температурах. Известно, что образец является смешанным ионно-электронным проводником со значимым вкладом электронной составляющей проводимости. Предложить и обосновать эквивалентную электрическую схему для обработки полученных данных. Рассчитать электрические характеристики образца.

3. Даны результаты зависимости общей электропроводности образца от температуры в атмосферах с различной влажностью. Обработать полученные данные, представить их графически. Рассчитать кажущиеся энергии активации, дать интерпретацию результатов. Предложить комплекс экспериментальных методов для дальнейшего исследования образца.

4. Даны результаты измерений зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе для ряда температур. Известно, что соединение проявляет смешанный ионно-электронный тип проводимости. Обработать данные, привести в графическом виде. Рассчитать значения ионных чисел переноса. Построить зависимость ионных чисел переноса от pO_2 для различных температур, а также температурную зависимость при заданном pO_2 . Интерпретировать полученные результаты.

5. Имеются данные зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе для ряда температур. Известно, что соединение проявляет смешанный ионно-электронный тип проводимости. Рассчитать значения ионных чисел переноса и величину ионной проводимости при заданном pO_2 . Построить температурную зависимость ионной проводимости, рассчитать кажущуюся энергию активации. Объяснить полученные результаты.

6. Имеются данные зависимости общей электропроводности сложного оксида от парциального давления кислорода (pO_2) в газовой фазе, полученные для заданной температуры в атмосфере с различной влажностью (при низком и высоком значении парциального давления паров воды). Известно, что ионная проводимость соединения может обуславливаться кислородно-ионной и протонной составляющими. Обработать данные, привести в графическом виде. Объяснить ход зависимостей. Рассчитать значения ионной проводимости при различных парциальных давлениях паров воды. Принимая ряд допущений, предложить способ оценки величины протонной проводимости.

7. Имеются данные зависимости общей электропроводности от парциального давления паров воды (pH_2O) для различных температур. Обработать данные, представить графически. Построить температурные зависимости общей электропроводности при

различных значениях pH_2O . Дать интерпретацию полученных результатов с учетом состава и структуры вещества. Предложить экспериментальные методы для дальнейшего исследования образца.

8. Имеются результаты измерений чисел переноса методом Тубандта для сложнооксидного соединения. Обработать полученные данные, интерпретировать их. Предложить экспериментальные методы для дальнейшего исследования образца.

9. Имеются результаты измерений общей электропроводности сложного оксида от температуры в атмосфере с высокой влажностью, а также данные измерения суммарных чисел переноса и кажущихся протонных чисел переноса методом ЭДС для ряда температур. Обработать данные, провести дифференциацию общей проводимости на составляющие. Результаты привести в графическом виде.

10. Даны результаты измерений чисел переноса методом ЭДС для смешанного ионно-электронного проводника для ряда температур, а также результаты измерения общей электропроводности от температуры. Обработать экспериментальные данные. Построить температурные зависимости общей и парциальных проводимостей, рассчитать энергии активации. Объяснить полученные данные.

III Распределение часов курса по темам и видам работ

№ п/п	Тема, раздел	Учебный план, часов			
		Аудиторные занятия		Самостоятельная работа	Итого по темам
		лекции	практические		
1	Ионная и электронная проводимость в твердых телах. Основные понятия и определения	4	-	8	12
2	Методы измерения электропроводности твердых тел. Особенности измерений на постоянном и переменном токе. Метод импедансной спектроскопии	8	12	28	48
3	Методы определения чисел переноса. Дифференциация общей электропроводности	8	-	4	12
4	Применение электрохимических методов для изучения явлений переноса.	8	-	4	12
5	Общие вопросы методики проведения электрических измерений. Обработка экспериментальных результатов	8	-	8	16
	<i>Всего</i>	36	12	52	100

IV Форма итогового контроля

Зачёт

V Учебно-методическое обеспечение курса

1 Рекомендуемая литература (основная)

1. Чеботин В.Н. Явления переноса в ионных кристаллах. Свердловск, 1968. 182 с.
2. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 655 с.
3. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М., 1975. 388 с.
4. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.
5. Жуковский В. М., Петров А. Н., Нейман А. Я. Введение в электрохимию дефектных кристаллов. Свердловск, 1979. 104 с.
6. Гильдерман В.К., Пальгуев С.Ф. Высокотемпературная кислородопроницаемость оксидов. Екатеринбург, 1995. 91 с.
7. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М., 1989. 208 с.
8. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
9. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложение. М. Мир, 1988. Т.2. 334 с.
10. Стойнов З.Б., Графов Б.М. и др. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
11. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. «Наука», М., 1973. 128 с.
12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.
13. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела, Изд-во СПб университета, 2000. Т.1. 617 с.

2 Рекомендуемая литература (дополнительная)

1. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Кислородно-ионная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 169–176.
2. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // Электрохимия, 2010. Т.46. №2. С. 177–182.
3. Анимица И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки // Электрохимия, 2009. Т.45. №6. С. 712-721.

4. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Зубанкова Д.С. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС // Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 58-62.
5. Norby T., Larring Y. Concentration and transport of protons in oxides // Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. V.2. P. 593–599.
6. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides / Colombari Ph. (Ed.) Solid, membranes, and Gels-Materials and Devices: Cambridge Univ. Press, 1992. P. 190-205.
7. Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // The Korean J. Of Ceramics, 1998. V.2. №4. P. 128-135
8. Fleig J., Maier J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model // J. European Ceramic Society, 1999. V.19. P. 693-696.
9. Fleig J. The influence of non-ideal microstructures on the grain boundary impedances // Solid State Ionics, 2000. V.131. P. 117-127.
10. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 2005.
11. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. // Advanced Materials. 1990. V.2. N.3 P.132-138.
12. Астафьев Е.А., Лысков Н.В. Электрохимические методы и исследования материалов для электрохимических устройств. Методическое пособие. Черноголовка, 2010. 64 с.
13. Smyth D.M. Defect and ordering in perovskite-related oxides // Ann. Rev. Mater. Sci., 1985. №5. P. 329-357.

VI Ресурсное обеспечение курса

Лаборатории оснащены всем необходимым оборудованием. Имеются установки для измерения электропроводности при вариации температуры и парциального давления кислорода и паров воды; установка для измерения чисел переноса методом ЭДС.

Установки собраны на базе следующих приборов: импедансметры Z-1000P, Z-3000 фирмы Elins в комплекте с программным обеспечением; измерители RIC-817; мосты P5083 и P5030; нановольтметры В2-38; вольтметры В7-40, В7-65; универсальные источники питания; микропроцессоры регуляторов температуры Протерм 100 и Варта ТП-403, датчики влажности Honeywell НН-3610, электрохимические насосы и датчики на основе стабилизированного диоксида циркония. Имеются также силитовые и муфельные печи.

5 ПУБЛИКАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ НИР

5.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию

По результатам работы опубликованы следующие статьи в высокорейтинговых журналах (без учета статей, представленных в отчете 2 этапа):

1. М. В. Морозова, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, В. В. Хисаметдинова, Ю. В. Емельянова, А. Н. Шатохина, В. М. Жуковский. Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 475-479
2. Е.В. Величко, З.А. Михайловская, М.В. Морозова, Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова, С.А. Петрова, В.М. Жуковский. Синтез, область существования, структурные характеристики и электропроводность твердых растворов BI(CR,FE)VOX // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 5. С. 602-607
3. Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Протонный транспорт в перовскитоподобном вольфрамате бария-натрия // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2010. № 11(91). С. 43-47

Ниже приведены экспертные заключения для соответствующих статей.

В целом, по итогам работы к настоящему времени опубликовано 5 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

« _____ » _____ 2010 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев **статью** Морозовой М.В., Буяновой Е.С., Петровой С.А., Хисаметдиновой В.В., Емельяновой Ю.В., Шатохиной А.Н., Жуковского В.М. «Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX» (15 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета _____ В.А.Черепанов
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин
(подпись)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

« _____ » _____ 2010 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев **статью** Величко Е.В., Михайловской З.А., Морозовой М.В., Буяновой Е.С., Емельяновой Ю.В., Петровой С.А., Жуковского В.М. «Синтез, область существования, структурные характеристики и электропроводность твердых растворов BI(CR,FE)VOX» (13 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует _____
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета _____ В.А.Черепанов
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин
(подпись)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

«_____» _____ 20 ____ г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) декан химического факультета, профессор, д.х.н. Черепанов Владимир Александрович
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью Догодаевой Е.Н., Тарасовой Н.А., Косаревой О.А., Анимицы И.Е. «Протонный транспорт в перовскитоподобном вольфрамите бария-натрия»; 9 листов

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует
(следует ли)

получить разрешение _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан химического факультета,
профессор, д.х.н. _____ В.А. Черепанов
(подпись,)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г. Гришин
(подпись)

УДК 544.228

СТРУКТУРНАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КИСЛОРОДНЫХ ПРОВОДНИКОВ BIMEVOX

© 2011 г. М. В. Морозова, Е. С. Буянова¹, С. А. Петрова*, В. В. Хисаметдинова,
Ю. В. Емельянова, А. Н. Шатохина, В. М. Жуковский

Уральский государственный университет
620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51, Россия

*Институт металлургии УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия

Поступила в редакцию 15.06.2010 г.

В работе представлены результаты исследования структурной и термической устойчивости различных модификаций твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где $x = 0.05-0.6$, и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ (BISUTIVOX), где $x = 0.025-0.50$. Устойчивость оценивали при варьировании термодинамических параметров среды и временных параметров с применением современных методов — высокотемпературного рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии. Доказана устойчивость γ -модификации BIFEVOX в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

Ключевые слова: BIMEVOX, кислород-ионные проводники, термическая устойчивость

ВВЕДЕНИЕ

Семейство твердых электролитов с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, получившее в научной литературе название BIMEVOX, показывает достаточно высокие значения кислородно-ионной проводимости в среднетемпературном интервале 550–950 К. Для применения в качестве мембран электрохимических устройств материалы должны обладать структурной и термической устойчивостью в широком интервале термодинамических параметров и при длительных временных выдержках. В работах [1, 2] достаточно подробно изучены области существования, структурные и транспортные характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, отмечены особенности фазовых переходов между полиморфными модификациями. Образцы семейства BISUTIVOX кристаллизуются в γ -модификации только после закалки с высокой температуры до комнатной. Область существования γ -модификации для BIFEVOX шире по концентрации и температурному интервалу. Для практического использования интересно поведение этих систем при длительных временных выдержках при температурах, находящихся вблизи возможных температур фазовых переходов.

¹ Адрес автора для переписки: Elena.Buyanowa@usu.ru (Е.С. Буянова).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили по стандартной керамической технологии из оксидов соответствующих металлов в температурном интервале 770–1070 К, и с использованием жидких прекурсоров. Для синтеза с жидкими прекурсорами готовили растворы нитратов висмута, меди, железа нужной концентрации. Оксид ванадия растворяли в лимонной кислоте (в массовом соотношении 1 : 3) с образованием цитрата ванадила $2(\text{VO})\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ либо в перексиде водорода. Титан вводили в виде тетрабутоксид- или тетраэтоксититана ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ или $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$). При выбранных значениях содержания замещающего катиона x в реакционных смесях соблюдалось соотношение по металлическим компонентам $\text{Bi} : \text{V} : \text{Me} = 4 : (2 - x) : x$. Растворы смешивали, в зависимости от выбранного варианта синтеза добавляли аммиак либо поливиниловый спирт (ПВС), затем нагревали и выпаривали до получения порошкообразного полупродукта [1]. Окончательную термическую обработку проводили при температурах 873 и 1073 К. Фазовый состав продуктов контролировали рентгенографически (РФА, дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). Прецизионные и высокотемпературные рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, β -фильтр, высокотемпературная камера Anton Paar HTK 1200, позиционно-чувствительный детектор VANTEC). Рентгеноструктурный анализ при

Таблица 1. Области существования структурных модификаций твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$

Допант	Значение x для соответствующей модификации			
	α (пр. гр. $C2/m$)	β (пр. гр. $Amam$)	γ (пр. гр. $I4/mmm$)	дополнения
Fe	0.05–0.15	0.175	0.25–0.50	0.55–0.7 – $Aba2$; 0.2 – смесь $Amam$ и $I4/mmm$
CuTi	0.15	—	0.2–0.5	0.025–0.1 – $P-1$

контролируемом парциальном давлении кислорода проводили в интервалах температур 770–1073 К и давлений кислорода $\lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5})$ от -0.667 до -18 [Па] с помощью дифрактометра ДРОН-3, высокотемпературной приставки УВД-2000 с изолированной от внешней среды газовой атмосферой. Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia318. Для расчетов параметров элементарной ячейки использовали программные пакеты TOPAS [3] и LMGP [4]. Размеры частиц определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Дилатометрические исследования спеченных образцов проводили на дилатометре DIL 402C Netzsch. Дифференциальный термический анализ выполнен в температурном интервале 293–973 К с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы порошки твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где $x = 0.05$ –0.6, и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ (BICUTVOX), где $x = 0.025$ –0.50. С помощью РФА установлены границы областей гомогенности BIMEVOX и областей существования полиморфных модификаций при комнатной температуре. При небольшом содержании допирующего металла МЕ твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной γ -модификации (табл. 1). Средний размер зерен полученных порошков варьируется в пределах 0.4–5 мкм (синтез через жидкие прекурсоры) и 1–15 мкм (твердофазный синтез).

Процесс спекания керамики BIMEVOX изучен методом дилатометрического анализа в неизотермическом режиме. Брикетты для исследования изготавливали с использованием 5–10%-ного раствора ПВС для предотвращения повышенной хрупкости брикета. В качестве примера на рис. 1 приведена ти-

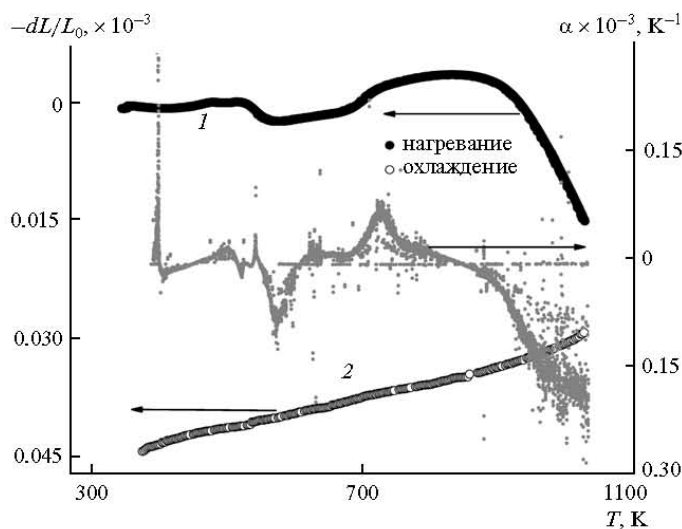


Рис. 1. Дилатометрические кривые процесса спекания $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$: 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

пичная dilatометрическая кривая процесса спекания $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$. Процесс спекания происходит аналогично для всех образцов независимо от состава и полиморфной модификации твердого раствора. При температуре около 500 К происходит выгорание связующего, что приводит к уменьшению линейных размеров образца. При дальнейшем нагревании наблюдается лишь термическое расширение образца, которое сопровождается фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ или $\alpha \rightarrow \gamma$ для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как α -модификация. Наиболее интенсивное спекание начинается при 900 К, максимальная скорость спекания наблюдается выше 1000 К. При охлаждении после спекания наблюдается типичная dilatометрическая кривая керамики BIMEVOX с разрывом и изменением угла наклона кривых линейного термического расширения при температурах фазовых переходов для соответствующих составов.

По данным dilatометрии были рассчитаны средние коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) образцов (табл. 2). Наиболее заметное изменение линейных размеров наблюдается при структурном фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$. Наибольшее значение КЛТР характерно для высокотемпературной γ -модификации при низких концентрациях допанта и сопоставимо со значением для кобальтитов лантана–стронция, равным $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная γ -модификация, фазовый переход $\gamma \rightarrow \gamma'$ типа порядок–беспорядок сопровождается небольшим изменением КЛТР.

Температуры фазовых переходов и изменение структурных параметров в процессах нагревания–охлаждения и варьировании парциального давления кислорода оценивали методами высокотемпературного РФА, дифференциальной сканирующей калориметрии и dilatометрии на предварительно спеченных образцах. Например, твердый раствор состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ при нагревании претерпевает два фазовых перехода, что сопровождается изменением вида дифрактограмм в соответствующих температурных интервалах и наличием перегибов на dilatометрических кривых и кривых ДСК. Аналогичная картина с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \gamma$ наблюдается для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.925}\text{Cu}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0375}\text{O}_{11-\delta}$ (рис. 2). В табл. 3 сведены температуры фазовых переходов твердых растворов BIMEVOX, определенные dilatометрическим методом.

Исследование кристаллической структуры тетрагонального $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода выявило значительную устойчивость данной модификации в достаточно широком интервале термодинамических параметров. В некоторых случаях (например, для состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{11-\delta}$, имеющего

Таблица 2. Коэффициенты линейного термического расширения BIMEVOX по результатам dilatометрических измерений

	x	Нагревание		Охлаждение	
		T, К	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	T, К	$\alpha \times 10^6, \text{ K}^{-1}$
Fe	0.05	300–700	14.2	300–490	14.9
				550–700	14.6
	0.2	770–920	19.1	760–920	21.0
		300–590	15.1	300–540	14.8
	0.4	610–920	17.1	620–920	17.6
		300–690	15.3	300–710	15.4
	0.5	710–920	17.0	750–920	17.9
		300–620	14.5	300–710	14.8
	0.075	800–920	16.7	770–920	17.2
		300–700	15.4	300–540	15.6
CuTi	0.075	750–790	16.1	620–740	15.1
		820–920	19.6	790–920	21.4
	0.1	300–700	15.8	300–510	15.9
				590–740	15.0
	0.125	800–920	19.9	770–920	20.8
		300–700	16.4	300–480	16.1
	0.25			540–700	15.0
		780–920	20.4	760–920	21.1
		300–670	14.8	300–580	14.9
		670–800	15.3	640–790	15.1
		840–920	17.28	820–920	22.3

орторомбическую решетку) при изменении температуры выявлено нелинейное изменение параметра c при монотонном изменении других параметров, включая объем элементарной ячейки. При нагревании до температуры 840 К структура сохраняется, и происходит лишь термическое расширение образца, структурные изменения с постепенным сближением значений параметров a и b происходят в температурном интервале 840–970 К. При этом ход зависимостей воспроизводится в циклах нагрев–охлаждение, что совместно с отсутствием переходов на кривых ДСК и термического расширения свидетельствует о стабильности составов BIMEVOX (рис. 3).

При варьировании парциального давления кислорода установлено, что переход структуры тетрагональной модификации BIMEVOX в орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при $\lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5}) = -18.0$ [Па]) и при температуре выше 770 К. Однако, во всем исследованном интервале температур $298 \leq T \leq 1073$ К и парциальных давлений кислорода $-18 \leq \lg(P_{\text{O}_2} \times 10^{-5}) \leq -0.667$ [Па] не происходит разложения образца.

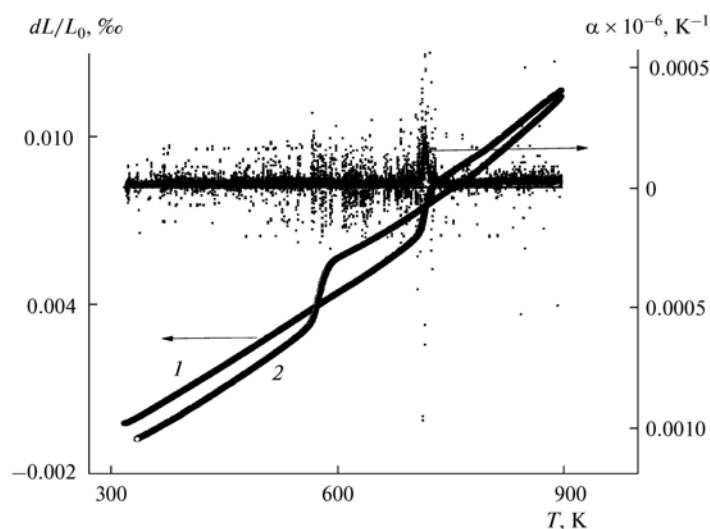


Рис. 2. Дилатометрические кривые для предварительно спеченного брикета $\text{Bi}_4\text{V}_{1.925}\text{Cu}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0375}\text{O}_{11-\delta}$: 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

Для оценки структурной и термической устойчивости BIMEVOX на воздухе при длительных временных выдержках образцы последовательно отжигались при температурах 723, 823, 923, 973, 1023, 1083 K в прямом и обратном порядке с выдержкой при каждой температуре в течение двух недель. Для всех исследованных составов BICUTIVOX замечено

изменение симметрии ячейки и наличие фазовых переходов при осуществлении длительных циклов нагревание–охлаждение. Кроме того, происходит частичное разложение некоторых составов с образованием примесей. Например, у состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{10.95}$ после 2 недель отжига при 823 K появляются примеси BiVO_4 (~4%) и

Таблица 3. Температуры фазовых переходов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, определенные дилатометрическим методом

Состав, Me	Модификация при $t_{\text{комн}}$, по РФА	Состав, x	Температура фазового перехода, K		
			$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma'$
Fe	α (пр.гр. $C2/m$)	0.05	651	820	—
		0.1	515	784	—
		0.125	481	780	—
		0.175	—	763	—
	β (пр. гр. $Amam$)	0.2	—	764	—
		0.3	—	—	760
		0.4	—	—	850
		0.6	—	—	887
CuTi	α (пр.гр. $P-I$)	0.025	669	818	—
		0.05	671	811	—
		0.075	655	799	—
		0.1	648	773	—
	α (пр.гр. $C2/m$)	0.125	617	765	—
		0.2	—	—	—
		0.25	—	—	—
		0.25	—	—	—

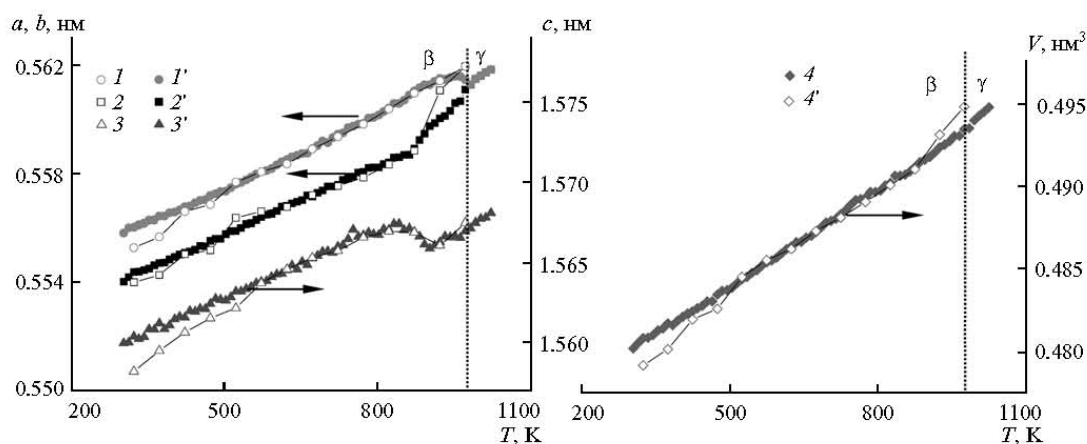


Рис. 3. Зависимости параметров кристаллической решетки от температуры для твердого раствора состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$: I, I' – параметр b ; $2, 2'$ – параметр a ; $3, 3'$ – параметр c ; $4, 4'$ – объем элементарной ячейки V . Кривые $I-4$ относятся к процессу охлаждения, $I'-4'$ – к процессу нагревания.

$\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$ (~1%). Смесь полностью трансформируется в твердый раствор ВИСУТИВОХ при последующем отжиге при 923 К. При дальнейшем увеличении температуры до 1083 К моноклинная модификация $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{10.95}$ трансформируется в тетрагональную, а движение вниз до температуры 1023 К переводит высокотемпературную γ -модификацию вновь в более низкосимметричную моноклинную.

Для твердых растворов ВИФЕВОХ наблюдается иная картина. При выдержке образцов при 823 К (2 недели отжига) в составе образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10.95}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{10.9}$ (отнесенных после синтеза к α -модификации) кроме основных твердых растворов ВИМЕВОХ также появляются примеси состава BiVO_4 (~4%) и $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$ (~1%). Смесь полностью трансформируется обратно в ВИФЕВОХ при выдержке 923 К для обоих составов.

Для образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ с $x = 0.3$ и 0.4 , аттестованных как γ -модификация, и образца с $x = 0.6$, имеющего орторомбическую симметрию элементарной ячейки, во всем температурном диапазоне не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз. Это свидетельствует об устойчивости данной серии твердых растворов при проведении термоциклических процессов.

Таким образом, при сравнении параметров структурной и термической устойчивости двух серий твердых растворов следует признать составы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x = 0.3-0.6$) более подходящими материалами для электрохимических устройств с точки зрения их применения в длительных циклах при варьируемых параметрах среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Блинова А.Л., Жуковский В.М., Журавлев В.Д. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 8. С. 1257.
2. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Бородин Н.А., Захаров Р.Г., Жуковский В.М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 928.
3. Diffrac Plus: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche. RheinbruckenstraÙe 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
4. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.

СИНТЕЗ, ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}(\text{Cr}, \text{Fe})\text{VOX}^1$

© 2011 г. Е. В. Величко, З. А. Михайловская, М. В. Морозова, Е. С. Буянова², Ю. В. Емельянова, С. А. Петрова*, В. М. Жуковский

Уральский государственный университет, Екатеринбург, Россия

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15.06.2010 г.

Представлены результаты исследования твердых растворов общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{11-\delta}$. Определены кристаллохимические параметры различных полиморфных модификаций BiMEVOX . Методами лазерной дифракции и оптической микроскопии установлено распределение частиц по размерам. Поверхность спеченных брикетов исследована методом ЭСМ. Электропроводность спеченных поликристаллических образцов исследовалась методом импедансной спектроскопии как функция температуры и состава. Установлена зависимость проводимости от способа синтеза твердых растворов. Выявлены наиболее перспективные составы.

Ключевые слова: BiMEVOX , кислород-ионные проводники, импедансная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Перспективными кислородно-ионными проводниками являются твердые растворы замещения на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, образующие семейство BiMEVOX [1]. Ванадат висмута можно считать членом ряда так называемых фаз Ауривиллиуса (АФ) — $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ при $n = 1$. В кристаллической структуре первого члена этого ряда $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ содержится октаэдрический слой анионов $[\text{WO}_4]^{2-}$. Похожесть кристаллических структур $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$) и $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ позволяет записать ванадат висмута как $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}[\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}]^{2-}$, где \square — вакансии кислорода. Слои $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$ разбиты в ряды из тетраэдров и кислород-дефицитных октаэдров. Кислородные вакансии, которые вовлечены в ионную проводимость, расположены в центральной части вокруг атомов ванадия в октаэдрах. Для этого соединения характерна высокая кислородно-ионная проводимость (при 773 К порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и богатый полиморфизм [1, 2]. Последовательность обратимых фазовых переходов для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ может быть представлена как: $\alpha \xrightarrow{720 \text{ К}} \beta \xrightarrow{840 \text{ К}} \gamma \xleftarrow{1150 \text{ К}} \gamma' \xleftarrow{1160 \text{ К}} \text{liquid}$ [3]. При этом все модификации характеризуются чередованием слоев $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и $[\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}]^{2-}$; раз-

личия в полиморфизме обусловлены лишь вариантами упорядочения слоя ванадата. При образовании твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ области существования структурных модификаций варьируются в зависимости от концентрации и природы допанта. Лучшие показатели проводимости характерны для высокотемпературной γ -модификации BiMEVOX , обладающей наибольшей разупорядоченностью кислородной подрешетки. Стабилизация γ -модификации при комнатной температуре достигается путем замещения части ванадия различными элементами (например, $\text{ME} = \text{Ge}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Zr}$, и другими) [4–7]. При температуре около 570 К некоторые составы обладают ионной проводимостью на два порядка выше, чем электролиты на основе диоксида циркония [7]. Исследования твердых растворов, замещенных железом (BiFEVOX), проведены в ряде работ [8–10]. В [9] определены структурные параметры и области существования структурных модификаций твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BiFEVOX). При малом содержании железа $x = 0.05\text{--}0.1$ происходит формирование твердых растворов в моноклинной α -модификации (пр.гр. $C2/m$). Составы с $x = 0.125$ и 0.15 представляют собой смесь α - и β -модификаций. В диапазоне концентраций $0.2 < x < 0.7$ образуется твердый раствор $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ со структурой γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (пр.гр. $I4/mmm$). Отмечена очень узкая область существования β -модификации в данной системе в окрестностях состава с $x = 0.175$. На образование твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x \leq 0.5$) при замене ванадия на хром в степени окис-

¹ Публикуется по докладу на X Совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 2010.

² Адрес автора для переписки: Elena.Buyanova@usu.ru (Е. С. Буянова).

ления 3+ впервые указано в [10]. Структура всех образующихся твердых растворов при комнатной температуре отнесена к орторомбической α -модификации, при нагревании происходит смена структурного типа и образование тетрагональной γ -модификации. В [11] отмечено, что стабилизация α -модификации при введении Cr^{3+} происходит из-за того, что для Cr^{3+} характерно регулярное октаэдрическое окружение из ионов кислорода, и сильная ковалентная связь $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$. При увеличении содержания Cr^{3+} происходит возрастание содержания ванадия в тетрагональной координации и возникает эффект записывания дефектов в структуре. Сравнение структурных и проводящих характеристик $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{TM}_{0.05})\text{O}_{5.5+\delta}$, где ТМ — переходные металлы, представлено в недавней статье [12]. Согласно литературным данным, хромзамещенный состав при комнатной температуре кристаллизуется в орторомбической α - или β -модификации в зависимости от скорости охлаждения при синтезе. Измерениями чисел переноса кислорода и импедансными измерениями электропроводности в ряде работ доказан преимущественно кислородно-ионный транспорт в соединениях BIMEVOX, где, в том числе, МЕ — переходные металлы. В работе [13] были исследованы твердые растворы BICUVOX, допированные РЗЭ (La, Pr) в температурном интервале 370–1070 К. Авторами показано, что числа переноса ионов кислорода, измеренные методом ЭДС, составляют 0.9–0.99 при температуре 780–910 К. Методом импеданса подтверждено, что проводимость твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-2x}$ (где М — РЗЭ) является чистой в основном ионной. Для состава $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_{5.5+\delta}$ при 973 К число переноса кислорода, по мнению [12], составляет $t_{\text{O}^{2-}} = 0.98$; для состава $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.90}\text{Cu}_{0.1})\text{O}_{5.5+\delta}$ при 923 К — 0.97 на воздухе [14]. В настоящей работе впервые представлено детальное исследование твердых растворов, в которых ванадий замещен сразу двумя переходными элементами, железом и хромом, семейство которых можно обозначить аббревиатурой BICRFEVOX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Cr}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ синтезировали по стандартной керамической технологии в интервале температур 773–1073 К с шагом 50 К. В качестве исходных компонентов использовали оксид висмута Bi_2O_3 (ос.ч.), оксид ванадия V_2O_5 (ос.ч.), оксид железа Fe_2O_3 (ос.ч.) и оксид хрома Cr_2O_3 (ос.ч.). Исходные вещества предварительно прокаливались в печи при температуре 873 К для удаления следовых количеств влаги. После каждой стадии синтеза образцы охлаждались вместе с печью и тщательно пе-

ретировались в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора.

Для синтеза методом пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК) в качестве исходных веществ были выбраны оксид висмута Bi_2O_3 , оксид ванадия V_2O_5 , нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, концентрированная азотная кислота, пероксид водорода и поливиниловый спирт. Оксид висмута, нитрат железа и нитрат хрома растворяли в азотной кислоте, оксид ванадия переводили в раствор с помощью азотной кислоты и пероксида водорода, полученные растворы смешивали и добавляли поливиниловый спирт. Полученную смесь выпаривали с последующим термическим разложением — пиролизом. Окончательную термообработку проводили в течение 6 ч в интервале температур 923–1073 К.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов устанавливали рентгенографически (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, монохроматор из пиролизического графита на отраженном пучке). Для расчета параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали программные пакеты TOPAS [15] и LMGP [16]. Размеры частиц полученных порошков определяли методом лазерной дифракции (лазерный анализатор дисперсности SALD-7101 Shimadzu). Поверхность спеченных брикетов изучалась посредством электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп VEGA/TESCAN). Плотность спекания брикетированных образцов рассчитывали по результатам измерения пикнометрической и объемной плотностей керамики. Объемную плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметры: Elins Z-2000, Elins Z-3000 и Elins Z-350M) в интервале температур 1073–473 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые растворы общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$, где $x = 0.1$ –1.5 были синтезированы по стандартной керамической технологии и методом ПСК. По результатам РФА установлены границы области гомогенности и области существования структурных модификаций полученных твердых растворов, границы которых не зависят от способа синтеза образцов. Состав с концентрацией допанта $x = 0.1$, синтезированный различными методами, был отнесен к орторомбической сингонии (пр.гр. *Amam*). Это согласуется с литературными данными по BIMEVOX с замещением только одним из исследованных переходных металлов [9,11,12]. Составы с концентрациями допанта $0.2 \leq x \leq 0.7$ были отнесены к тетрагональной сингонии (пр.гр. *I4/mmm*), что по структурным параметрам и протяженности данной области пол-

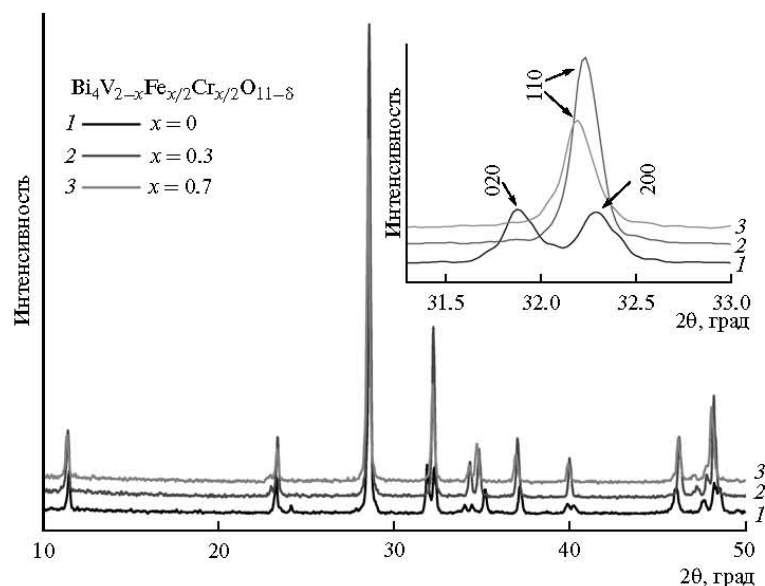


Рис. 1. Рентгенограммы составов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{1-x/2}\text{O}_{11-\delta}$ ($x = 0.3; 0.7$). На врезке представлена одна из характерных областей углов 2θ .

ностью соответствует семейству BIFEVOX [9]. Установлено, что тетрагональная γ -модификация существует также при более высоких концентрациях допанта $x = 0.8-1.1$, однако совместно с примесью различного состава (BiCrO_3 и Cr-содержащее соединение, изоструктурное $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}$). При концентрации допанта $x > 1.1$ твердый раствор BICRFEVOX не существует, на рентгенограммах зафиксированы рефлексы различных посторонних фаз. Таким образом, граница области гомогенности BICRFEVOX находится при $x \leq 0.7$. В качестве примера для демонстрации структурных особенностей

модификаций и возможности образования твердых растворов на рис. 1 представлены рентгенограммы для некоторых составов BICRFEVOX. Рентгеновские профили для орторомбической (пр.гр. *Amam*) и тетрагональной (пр.гр. *I4/mmm*) модификаций подобны, однако для модификации с более низкой симметрией характерно расщепление некоторых характеристических рефлексов. Например, рефлекс (110) в области углов около 32° , характерный для γ -модификации, переходит в дублет, состоящий из линий (020) и (200) для случая β -фазы (рис. 1). Параметры кристаллической решетки полученных твердых растворов представлены в табл. 1. Следует отметить, что незначительное изменение параметра a по сравнению с c в области существования тетрагональной модификации является характерным для семейства BIMEVOX, например, для случая допирования только железом, или хромом [8–10], германием [4], при двойном допировании в подрешетку ванадия (SiTi) [5] или в разные подрешетки (Fe, La) [17]. Это обусловлено слоистым строением BIMEVOX, в частности жесткостью каркаса висмуткислородного слоя $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2n+}$, в большей степени определяющего параметры a, b структуры по сравнению со слоем из ванадий-кислородных полиэдров.

Методом лазерной дифракции определены размеры зерен порошкообразных образцов, полученных разными методами синтеза. Установлено, что размер зерен образцов, полученных методом ПСК,

Таблица 1. Кристаллографические характеристики образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{1-x/2}\text{O}_{11-\delta}$

x	$a \pm 0.0002 \text{ нм}$	$b \pm 0.0005 \text{ нм}$	$c \pm 0.0005 \text{ нм}$	$V \pm 0.0007 \text{ нм}^3$
0.1	5.539	5.592	15.423	0.47772
0.2	3.924	3.924	15.421	0.23747
0.3	3.927	3.927	15.459	0.23843
0.4	3.926	3.926	15.466	0.23848
0.5	3.927	3.927	15.479	0.23857
0.6	3.929	3.929	15.495	0.23938
0.7	3.931	3.931	15.514	0.23977

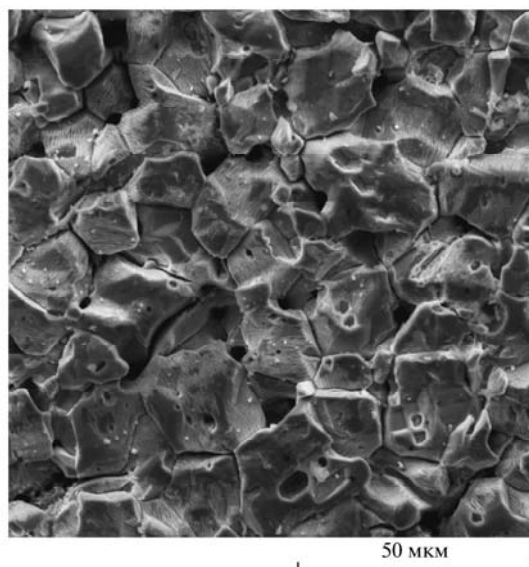


Рис. 2. Снимок поверхности спеченного брикета из образца состава $\text{Bi}_4\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$.

лежит в интервале 5–10 мкм, что на порядок ниже размера зерен образца, полученного твердофазным синтезом (30–50 мкм).

Поверхность спеченных брикетов изучалась методом электронной сканирующей микроскопии. На рис. 2 приведен типичный снимок поверхности. На снимке видны спеченные агломераты со средним размером частиц порядка 25–40 мкм. В некоторых случаях имеются поры и трещины, указывающие на неоднородность поверхности. Плотность брикетов BIMEVOX, спекаемых при температуре 970–1020 К в течение 2–4 ч, не превосходит 83% независимо от состава и метода получения. Стоит отметить, что более ранние исследования некоторых авторов с использованием метода импедансной спектроскопии [18, 19] показали, что плотность брикетов BIMEVOX не оказывает решающего влияния на общую электропроводность образцов.

Электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 473–1073 К. Измерения проводились двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Типичные годографы импеданса на примере одного образца при различных температурах приведены на рис. 3. Как видно из рисунков, форма зависимости меняется с изменением температуры. При относительно низких температурах (623 К) годограф состоит из нескольких сочетающихся полуокружностей. С ростом температуры низкочастотная часть все более сглаживается. Эк-

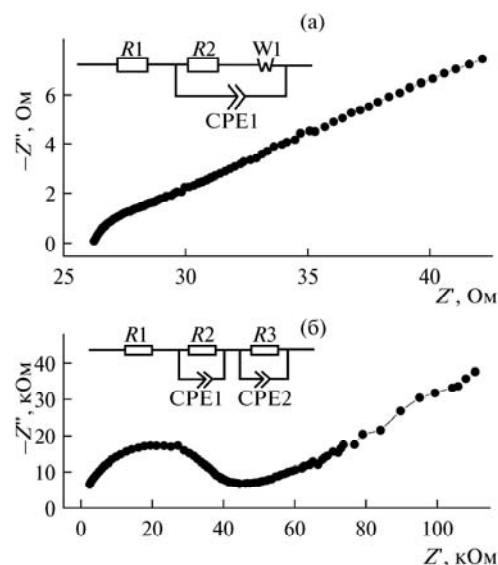


Рис. 3. Вид годографов импеданса образца состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ при 1023 К (а) и при 623 К (б).

вивалентные схемы ячеек, соответствующие протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). При низких температурах объемной проводимости отвечает точка пересечения полуокружности с осью Z' при экстраполяции на большую частоту тока. Пересечение этой же окружности с осью абсцисс в низкочастотной области соответствует проводимости по границам зерен. Эти составляющие описаны, соответственно, сопротивлением $R1$ и так называемым элементом Войта (параллельно подключенным $R2$ и CPE1). Низкочастотная часть годографа, описываемая в данном случае вторым элементом Войта, состоящим из $R3$ и CPE2 эквивалентной схемы, отвечает совокупности процессов, протекающих на границе электрод/электролит и внутри электродов. С дальнейшим ростом температуры окружности вырождаются, и провести разделение объемной и зернограничной составляющих не представляется возможным. Общей проводимости образца в этом случае отвечает сопротивление $R1$ эквивалентной схемы. По результатам импедансных исследований проводимости построены температурные зависимости общей проводимости образцов от обратной температуры. Данные зависимости представлены на рис. 4. Установлено, что ход зависимостей является характерным для семейства BIMEVOX: до определенного значения x (в данном случае $x = 0.2$) проводимость растет, а при больших концентрациях замещающего компонента наблю-

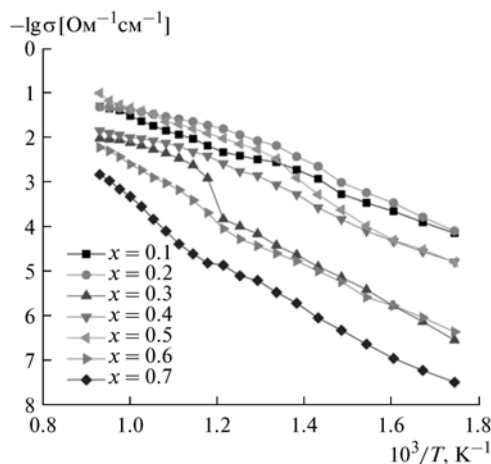


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости образцов общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$.

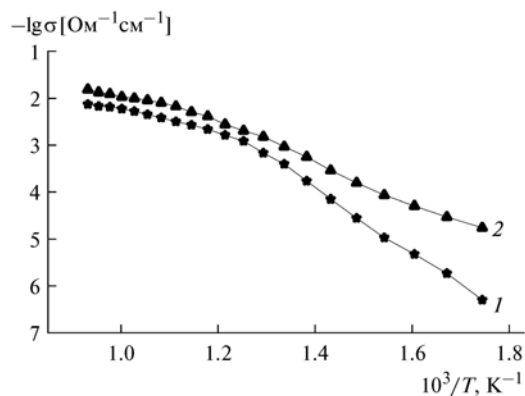


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости образцов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$, полученных разными методами: 1 – твердофазный синтез, 2 – пиролиз ПСК.

дается заметное снижение электропроводности. До сих пор нет однозначного мнения о причинах этого явления, однако считается, что при определенном содержании допанта происходит кластеризация дефектов, что приводит к уменьшению общей проводимости [20]. Основные электрофизические характеристики твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Cr}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ представлены в табл. 2. Было проведено сравнение температурной зависимости проводимости образцов одинакового состава, полученных разными методами. На рис. 5 видно, что образцы, синтезированные методом ПСК, обладают лучшими показателями проводимости, чем полученные твердофазным синтезом. Авторы [9]

объясняют подобное различие формированием более плотной керамики для образцов, полученных методом ПСК, вследствие меньших размеров зерен.

Таким образом, в данной работе были исследованы: область гомогенности твердых растворов BICRFEVOX; распределение частиц порошкообразных образцов по размерам; поверхность спеченных образцов. Методом импедансной спектроскопии измерена проводимость спеченных образцов, отмечены образцы с лучшими показателями проводимости; показано, что образцы, полученные методом ПСК, обладают лучшей проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ре-

Таблица 2. Электрофизические характеристики твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Cr}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$

x	T , К	$E_{\text{акт}}$, эВ	$-\lg \sigma$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	
			$T = 723 \text{ K}$	$T = 1023 \text{ K}$
0.1	1073–673	0.69	2.29	1.34
	673–473	0.79		
0.2	1073–473	0.69	1.76	1.30
0.3	1073–948	0.68	3.78	2.01
	948–473	1.03		
0.4	1073–473	0.77	2.54	1.89
0.5		0.96	1.98	1.22
0.6		1.05	4.00	2.39
0.7		1.15	4.82	3.12

ализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham F., Boivin J.C., Mairesse G., Nowogrocki G. // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 934.
2. Abrahams I., Krok F. // J. Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 3351.
3. Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F. // Solid State Ionics. 1995. V. 78. № 1–4. P. 183.
4. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Величко Е.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 407. [Emel'yanova Yu.V., Morozova M.B., Mikhailovskaya Z.A., Velichko E.V., Buyanova E.S., Zhukovskii V.M. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 382.]
5. Krok F., Abraham I., Bangobango D.C., Bogusz W., Nelstrop J.A.G. // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 261.
6. Yan J., Greenblatt M. // Solid State Ionics. 1995. V. 81. P. 225.
7. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 928.
8. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 607. [Emel'yanova Yu.V., Buyanova E.S., Zhukovskii V.M. // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 532.]
9. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. С. 1257.
10. Joubert O., Ganne M., Vannier R.N., Mairesse G. // Solid State Ionics. 1996. V. 83. № 3–4. P. 199.
11. Lasure S., Vernochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G., Mairesse G. // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 117.
12. Taninouchi Y., Uda T., Ichitsubo T., Awakura Y., Matsubara E. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1279.
13. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N., Marques F.M.B. // J. Electroceramics. 2000. V. 4. № 1. P. 233.
14. Guillo M., Fouletier J., Dassemond L., Del Gallo P. // J. Europe. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 2331.
15. Diffract Plus: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstrabe 50, D-7187, Karlsruhe, Germany, 2006.
16. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
17. Политова Е.Д., Фортальнова Е.А., Калева Г.М. и др. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 1364.
18. Hervoches C.H., Steil M.C., Muccillo R. // Solid State Sciences. 2004. V. 6. P. 173.
19. Simmner S.P., Suarez-Sandoval D., Mackenzie J.D., Dunn B. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2563.
20. Емельянова Ю.В., Салимгареева Ж.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. С. 1254.

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНОМ ВОЛЬФРАМАТЕ БАРИЯ-НАТРИЯ

Е.Н. Догодаева, Н.А. Тарасова, О.А. Косарева, И.Е. Анимитца

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
E-mail: Dogodaeva_Kate@mail.ru, tarasova-nataliya@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 13.10.10 Заключение совета экспертов: 23.10.10 Принято к публикации: 30.10.10

В данной работе исследован перовскитоподобный кислороддефицитный вольфрамат бария-натрия $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Проведены измерения электропроводности, рентгенографический анализ, термогравиметрические и ИК-спектроскопические исследования. Электропроводность и числа переноса измерялись при варьировании температуры в сухой ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-4.5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах. Данная фаза способна к обратимому внедрению воды и характеризуется протонным транспортом при температуре ниже 500 °С. Локализация протонов на кислороде обуславливается появлением ОН групп; небольшая фракция протонов представлена в форме H_3O^+ .

Ключевые слова: двойной перовскит, вакансии кислорода, протонная проводимость.

PROTON TRANSPORT IN PEROVSKITE-RELATED TUNGSTATE BARIUM-SODIUM

E.N. Dogodaeva, N.A. Tarasova, O.A. Kosareva, I.E. Animitsa

Ural State University
51 Lenin ave., Yekaterinburg, 620083, Russia
E-mail: Dogodaeva_Kate@mail.ru, tarasova-nataliya@yandex.ru

Referred: 13.10.10 Expertise: 23.10.10 Accepted: 30.10.10

The perovskite-related tungstate of $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ with oxygen deficiency was studied by electrical conductivity measurements, thermogravimetry, X-ray powder diffraction and IR-spectroscopy. Electrical conductivity and transport numbers were measured with varying T in dry ($p\text{H}_2\text{O} = 10^{-4.5}$ atm) and wet ($p\text{H}_2\text{O} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ atm) atmospheres. This phase is capable of reversibly intercalating water and can exhibit proton transport below 500 °C. The localization of protons on oxygen results in the appearance of OH groups; a small fraction of protons is present in the form of H_3O^+ .

Keywords: double perovskite, oxygen vacancies, protonic conductivity.

Введение

Соединения со структурой перовскита ABO_3 на настоящий момент являются наиболее многочисленными и широко изученными. Кислороддефицитные двойные перовскиты состава $\text{A}_4(\text{BB}')_2\text{O}_{11}$ (упорядоченные перовскиты) принадлежат к структурному типу зльпасолита/криолита ($\text{A}=\text{B}$) и имеют кубическую структуру ($Fm\bar{3}m$). Возможность диссоциативного внедрения воды в такие фазы и, как результат, появление протонного транспорта стимулирует интерес к детальным исследованиям.

В структуре $\text{A}_4(\text{BB}')_2\text{O}_{11}$ В-подрешетка содержит разноразмерные катионы с различной степенью окисления, если А – щелочноземельный элемент, то сумма зарядов в В-подрешетке может определяться

как (1+6), (2+5), (3+4). Ниобаты и танталаты наиболее широко изучены как кислородно-ионные и протонные проводники, например, $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (1) [1-3], $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ (2) [4-8], $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (3) [9-14], $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ (4) [15]. Также описаны твердые растворы, образующиеся на основе составов (1), (2), (3) $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ [2], $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ [4, 5], $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [11-13]. Ширина области гомогенности $\text{Sr}_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ сильно зависит от температуры, и состав $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ не включается в область гомогенности при низкой температуре (двухфазная область с примесью SrO) [16]. Другие составы являются устойчивыми в широком диапазоне температур, $p\text{O}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$.

Известны и другие структурные аналоги с двумя октаэдрическими подрешетками. Например, для

комбинации зарядов (1+6) была описана структура соединения состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [17], однако транспортные свойства не были исследованы. Такая фаза может быть потенциально способна к появлению протонного транспорта. В данной работе мы изучили процесс гидратации и протонный транспорт в $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$.

Экспериментальная часть

Образец $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ был синтезирован твердофазным методом из предварительно осушенных порошков BaCO_3 , Na_2CO_3 и WO_3 . Синтез проводили при ступенчатом повышении температуры и многократных перетирах в среде этилового спирта по схеме: 700 °C – 4 суток; 850 °C – 2 суток; 900 °C – 2 суток. Образцы были аттестованы методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$.

Для измерения электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 900 °C в течение 24 часов. Вжигание платиновых электродов проводили при температуре 900 °C в течение 3 часов.

Транспортные свойства исследуемых фаз изучались в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием газов (воздух, O_2 , N_2) при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромид калия KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм).

Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через концентрированную серную кислоту и порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4.5}$ атм). Влажность газов контролировали H_2O -сенсором ("Honeywell" HIH-3610).

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH) в интервале температур 25–1200 °C и скоростью нагрева 10°/мин. Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм) путем медленного охлаждения от 900 °C до 200 °C со скоростью 1°/мин с целью получения гидратированных образцов. Термогравиметрические измерения проводились на приборе Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) со скоростью нагрева-охлаждения 1°/мин в «сухой» и «влажной» атмосферах (чувствительность 0,1 мкг).

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц – 1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

Протонные числа переноса были определены методом ЭДС. Разность парциальных давлений паров воды задавали путем барботирования воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \cdot 10^{-2}$ атм) или через насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ атм). Кислородные числа переноса определялись путем создания градиента p_{O_2} : кислород, находящийся в баллоне ($p_{\text{O}_2} = 1$ атм), и атмосферный воздух ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм).

Результаты и обсуждение

Структурные данные

Согласно рентгенографическому анализу, «сухой» образец $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ обладает перовскитоподобной структурой с параметром кубической решетки $a = 8,312(5)$ Å, пространственная симметрия $Fm\bar{3}m$ (рис. 1).

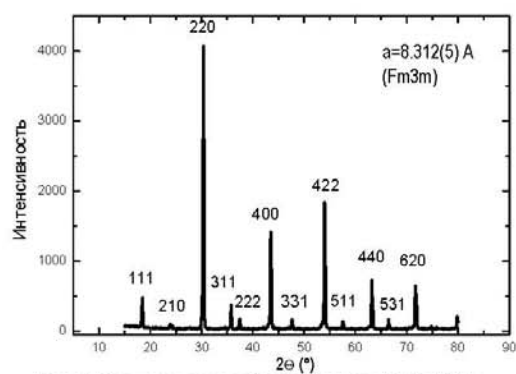


Рис. 1. Рентгенограмма образца состава $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$
Fig. 1. The XRD pattern of $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$

В работе [18] описан другой структурный аналог с комплектной кислородной подрешеткой состава $\text{Ba}(\text{Na}_{2/3}\text{W}_{3/4})\text{O}_3 = \text{Ba}_4(\text{Na}_{1,6}\text{W}_{2,4})\text{O}_3$, который имеет сопоставимый параметр решетки $a = 8,324$ Å. Этот результат позволяет предполагать существование некоторой области гомогенности $\text{Ba}_4\text{Na}_{2-x}\text{W}_{2+x}\text{O}_{11+2,5x}$. Удвоенный перовскитный параметр и высокая симметрия указывают на преобладание упорядоченного расположения катионов в В-подрешетке (шахматное чередование малых $[\text{WO}_6]$ и больших $[\text{NaO}_6]$ октаэдров) и предполагает статистическое расположение вакансий кислорода.

Однако структура монокристаллического $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, полученного при 700 °C, была описана Р. Хоффманом [17] как орторомбическая (пространственная группа $Pmmm$) с параметрами решетки $a = 5,7916$, $b = 5,8085$, $c = 8,5941$ Å. Это различие может быть обусловлено различными методами подготовки. Вероятно, различные температурно-временные режимы ведут к различному упорядочиванию катионов в В-подрешетке.

Рентгенографический анализ был также выполнен для гидратированного образца. Было установлено, что внедрение воды не привело к структурным изменениям.

Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования показали, что образец подвергается обратимому изменению массы при нагреве-охлаждении во влажной атмосфере. На рис. 2, 3 представлены ТГ-кривые образца $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ в окислительной (O_2) и инертной (N_2) атмосферах.

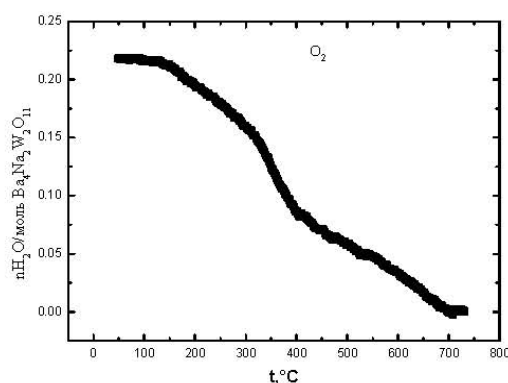


Рис. 2. Изменение массы гидратированного $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ при охлаждении в атмосфере кислорода
Fig. 2. Change of weight hydrated $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ at cooling in an atmosphere of oxygen

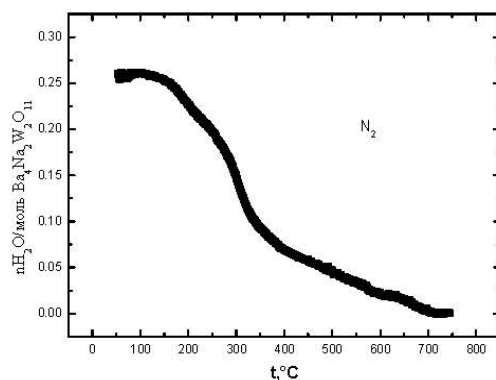
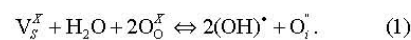


Рис. 3. Изменение массы гидратированного $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ при охлаждении в атмосфере азота
Fig. 3. Change of weight hydrated $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ at cooling in an atmosphere of nitrogen

Основная потеря массы наблюдалась в районе 300 °С, при дальнейшем охлаждении наблюдалось непрерывное уменьшение массы до ее стабилизации при 700 °С. Масс-спектрометрический анализ показал, что изменение массы может быть приписано потере воды. Результаты ТГ показывают, что теоре-

тический предел гидратации (1 моль H_2O) не достигается и реализуется лишь ~25% заполнение вакансий кислорода.

Внедрение воды в структуру оксида может быть представлено процессом диссоциативного растворения, обусловленного наличием координационно ненасыщенных полнэдров, то есть присутствием кислородных вакансий:



Когда вакансии кислорода полностью заполняются водой, достигается максимальный предел гидратации. Однако для исследуемого состава потеря массы соответствует лишь 25% от теоретически возможной. Как будет показано далее, главной причиной этого отклонения является наличие электронной проводимости p -типа.

Электрические исследования

Для образца $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ была исследована температурная зависимость электропроводности в сухой и влажной атмосферах. На рис. 4 показано, что электропроводность линейно возрастает с температурой без резкого скачка (сухая атмосфера). Это поведение косвенно подтверждает отсутствие перехода порядок-беспорядок и сохранение кубической структуры со статистическим распределением вакансий кислорода в течение нагрева-охлаждения. В координатах Аррениуса излом на кривой проводимости наблюдался при температуре 500–600 °С. Энергия активации для высокотемпературной части около 1,58 эВ, для низкотемпературной части – около 0,78 эВ. Это можно объяснить изменением доминирующего типа носителя: проводимость ионов кислорода доминирует при более низких температурах, а электронов (p -тип) – при более высоких температурах.

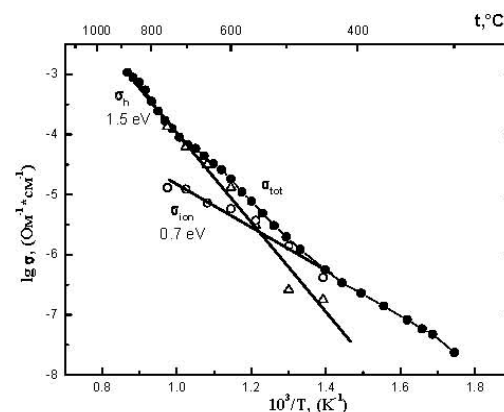


Рис. 4. Температурная зависимость общей (σ_tot), ионной (σ_ion) и электронной (σ_e) проводимостей для $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ (сухая атмосфера)

Fig. 4. Temperature dependence of total (σ_tot), ionic (σ_ion) and electronic (σ_e) conductivity for $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ (dry atmosphere)

Измерение чисел переноса методом ЭДС также подтверждает этот факт (рис. 5). Транспорт ионов кислорода увеличивается при понижении температуры (кривая 1) и доминирует при температуре ниже 500 °C. На рис. 4 также показан расчет парциальных проводимостей (ионной и электронной).

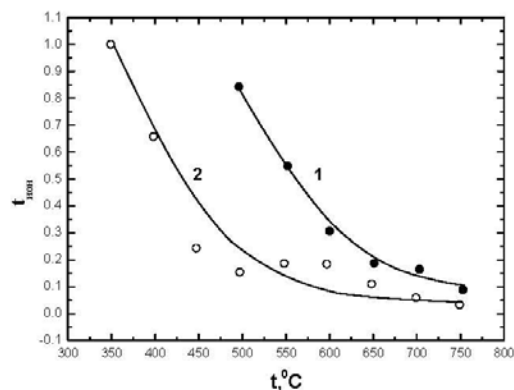


Рис. 5. Температурные зависимости кислородно-ионных (1) и протонных (2) чисел переноса для $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ (метод ЭДС)

Fig. 5. Temperature dependences of oxygen-ionic (1) and proton (2) transport numbers for $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ (EMF method)

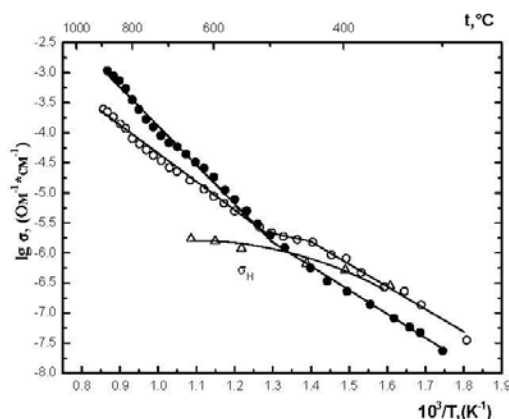
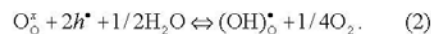


Рис. 6. Сопоставление температурных зависимостей общей проводимости в сухой (●) и влажной (○) атмосфере и протонной проводимости (Δ), рассчитанной из метода ЭДС, для образца $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$

Fig. 6. Comparison of temperature dependences of total conductivity in dry (●) and wet (○) atmosphere and proton conductivity (Δ) designed from a EMF method for $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$

Сравнение температурных зависимостей проводимостей во влажной и сухой атмосферах (рис. 6) демонстрирует наиболее типичную ситуацию: в области, где ионная проводимость доминирует (при температурах ниже 500 °C), общая проводимость во влажной атмосфере увеличивается из-за появления

протонных носителей (согласно уравнению (1)), а при высоких температурах наблюдается уменьшение σ_{tot} во влажной атмосфере из-за исчезновения дырочных носителей, вызванное внедрением воды в соответствии с уравнением (2):



Присутствие дырочной проводимости (высокие температуры) и ее подавление при внедрении воды не позволяет наблюдать существенного изменения массы в течение цикла нагрев-охлаждение в ТГ-исследованиях, что может приводить к занижению эффектов изменения массы.

На кривой 2 рис. 5 представлена температурная зависимость протонных чисел переноса, температурная зависимость рассчитанной парциальной протонной проводимости $\sigma_H = t_H \sigma_{\text{tot}}$ представлена на рис. 6.

Низкотемпературная часть зависимости может быть аппроксимирована энергией активации 0,45 эВ, в то время как с увеличением температуры протонная проводимость становится независимой от температуры и, наконец, уменьшается из-за уменьшения концентрации протонов (данные ТГ).

Таким образом, настоящее исследование продемонстрировало возможность реализации протонной проводимости в фазе $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Установлено, что процесс гидратации не сопровождается фазовым переходом, протонный транспорт в гидратированной фазе доминирует при температуре ниже 400 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы».

Список литературы

- Colomban Ph. Double perovskites with oxygen structural vacancies: Raman spectra, conductivity and water uptake [Text] / Ph. Colomban, F. Romain, A. Neiman, I. Animitsa // Solid State Ionics. 2001. Vol. 145/1-4. P. 339-347.
- Glöckner R. Protons in $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9.5/2}$ perovskite [Text] / R. Glöckner, A. Neiman, Y. Larring, T. Norby // Solid State Ionics. 1999. Vol. 125. P. 369-376.
- Jalarvo N. Conductivity and water uptake of $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}_4(\text{SrTa}_2)\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Text] / N. Jalarvo, C. Haavik, C. Kongshaug, P. Norby, T. Norby // Solid State Ionics. 2009.
- Animitsa I. Strontium tantalates with perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, A. Neiman, A. Sharafutdinov, S. Nochrin // Solid State Ionics. 2000. Vol. 136-137. P. 265-271.
- Анимитса И.Е. Танталаты стронция со структурой перовскита: их электропроводность и высокотемпературное взаимодействие с водой [Текст] / И.Е. Анимитса, А.А. Нейман, А.Р. Шарафутдинов, М.Г. Казакова // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 3. С. 266-272.

6. Animitsa I. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, T. Norby, S. Marion, R. Glockner, A. Neiman // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 145/1-4. P. 357-364.
7. Animitsa I. Phase relations during water incorporation in the oxygen and proton conductor $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [Text] / I. Animitsa, A. Neiman, S. Titova, N. Kochetova, E. Isaeva, A. Sharafutdinov, N. Timofeeva, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 156. P. 95-102.
8. Animitsa I. States of H^+ -containing species and proton migration forms in hydrated niobates and tantalates of alkaline-earth metals with a perovskite-related structure [Text] / I. Animitsa, T. Denisova, A. Neiman, A. Nepryahin, N. Kochetova, N. Zhuravlev, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 162-163. P. 73-81.
9. Animitsa I. Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [Text] / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, B. Melekh, A. Sharafutdinov // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 162-163. P. 63-71.
10. Animitsa I. Chemical diffusion of water in the double perovskites $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [Text] / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova, D. Korona, A. Sharafutdinov // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2363-2368.
11. Кочетова Н.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [Текст] / Н.А. Кочетова, И.Е. Анимитца, А.Я. Нейман // *ЖФХ*. 2009. Т. 83, № 2. С. 203-208.
12. Ashok A. Structural study of the perovskite system $\text{Ba}_{6-y}\text{Ca}_y\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ hydrated to proton conducting $\text{Ba}_{6-y}\text{Ca}_y\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [Text] / A. Ashok, N. Kochetova, T. Norby, A. Olsen // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1858-1866.
13. Корона Д.В. Зависимость от влажности проводимости фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на ее основе [Текст] / Д.В. Корона, А.Я. Нейман, И.Е. Анимитца, А.Р. Шарафутдинов // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 5. С. 586-592.
14. Анимитца И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки [Текст] / И.Е. Анимитца // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 6. С. 668-676.
15. Baliteau S. Investigation on double perovskite $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ [Text] / S. Baliteau, F. Mauvy, S. Fourcade, J.C. Grenier // *Solid State Sciences*. 2009. Vol. 11. P. 1572-1575.
16. Спицын В.И. Новые данные о составе и полиморфизме ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов [Текст] / В.И. Спицын, Е.А. Ипполитова, Л.М. Ковба, Л.Н. Лыкова, П.П. Лещенко // *Журнал неорганической химии*. 1982. Т. 27, № 4. С. 827-832.
17. Hoffmann R. Ein neuer perowskit mit Lucken im Anionenteil: $\text{Ba}_4[\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}]$ [Text] / R. Hoffmann, R. Hoppe // *Z.anorg.allg.chem.* 1989. Vol. 575. P. 154-164.
18. Hikichi Y. Preparation of cubic perovskites $\text{A}(\text{B}_{2/5}\text{W}_{3/5})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Ba}$ or Sr , $\text{B}=\text{Na}$ or Li) [Text] / Y. Hikichi, S. Suzuki // *Journal of the American Ceramic Society*. 1987. Vol. 70, No. 5. P. 99-100.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных и теоретических исследований первого-второго этапа были выбраны оптимальные составы, условия получения однофазных ультрадисперсных порошков и керамических мембран перовскитоподобных соединений. Для проведения испытаний лабораторных образцов мембран и катализаторов получены соответствующие образцы, которые охарактеризованы по составу, структуре, размерным характеристикам, площади удельной поверхности. Для аттестации материалов использованы самые современные методы и приборы: рентгеноструктурный анализ, современные спектроскопические методы, лазерная дифракция, электронная микроскопия.. Термогравиметрическими исследованиями установлен характер процессов внедрения воды в перовскитоподобные оксиды. Исследованы процессы спекания керамики, позволившие установить особенности процессов и оптимальные значения температурно-временных характеристик спекания. Образцы охарактеризованы по плотности спекания, составившей, в основном, 95-98% от теоретического значения. Электропроводность полученных керамических образцов методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах.

Для полученной и аттестованной по структурным и транспортным характеристикам керамики $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ проведены *тестовые испытания в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора* резистивного типа. Исследуемый образец состава $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ показал стабильные, воспроизводимые характеристики, высокую чувствительность, малые времена отклика.

Проведена апробация кислородпроводящего материала BIFEVOX как электролита для топливного элемента в ячейках трех типов, две из которых, с конструкционной точки зрения, реализуют плоскую модель топливного элемента, а третья – трубчатую. Подобран состав высокотемпературного стекла, способный обеспечивать герметичность ячейки и её стабильную работу. Фаза $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ исследована как протон-проводящая мембрана для твердотельного водород – воздушного топливного элемента (ТЭ), работающего при температурах 400-500°C.

В качестве материала для конвертора изготовлены и аттестованы газоплотные керамические мембраны трубчатой формы на основе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$. При $T=850^\circ\text{C}$ достигнута степень конверсии 96% и селективность 97%. Интервал стабильной работы мембраны составляет как минимум 100 часов.

Как материал для каталитического окисления метана испытаны фазы $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$. Степень превращения метана при 750°C достигает

100%. Кроме того, фазы обладают высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере и совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость.

Полученные на третьем этапе исследования результаты являются ценной информацией для специалистов в области практического материаловедения (в том числе нано-материалов), химии и физики твердого тела, так как описывают способы получения керамических мембран новых перспективных составов и методы их аттестации и апробации в макетах электрохимических устройств. Они могут служить справочной информацией по практически значимым транспортным и каталитическим характеристикам материалов. Уровень проведения исследований и полученных результатов весьма высок, что определяется выступлениями и апробацией на международных и российских конференциях, подготовке публикаций в научных журналах.

Внедрение полученных результатов в учебный процесс нашло свое отражение в разработке учебно-методических комплексов (УМКД) трех новых дисциплин: «Мембраны для электрохимических устройств: получение и применение»; «Получение и изучение свойств катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ»; УМКД «Электрохимические методы исследования свойств материалов». Данные дисциплины входят в цикл специальных дисциплин Федерального государственного стандарта 3 поколения для магистрантов, обучающихся по направлению «Химия» 020100 (СДМ.00) в Уральском федеральном университете и могут быть использованы также при подготовке магистрантов по направлениям «Нанотехнология» 210600; «Физика» 010700. Для всех УМКД созданы учебные пособия, описания лабораторного практикума.

По результатам работы на третьем этапе защищена кандидатская диссертация Догодаевой Е.Н. «Высокотемпературные протонные и смешанные проводники на основе перовскитоподобных оксидных фаз со структурным разупорядочением» (науч. рук. д.х.н., профессор Нейман А.Я.).

В целом, задачи, поставленные перед настоящим исследованием, выполнены полностью. Проведены экспериментальные и теоретические исследования в соответствии с разработанным планом проведения исследований, обобщение и оценка результатов исследований. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов, подготовлены учебно-методические материалы. Основные результаты НИР опубликованы в зарубежных журналах и журналах ВАК, с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Korona D., Sharafutdinov A. Chemical diffusion of water in the double perovskites $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 2363-2368.
2. Анимита И.Е., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Корона Д.В. Внутрифазная химическая диффузия воды в $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 4. С. 361–369
3. Tai L. -W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ // *Solid State Ionics*. 1995. V. 76. № 3-4. P. 259-271.
4. Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S. and Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chemistry Letters*. 1985. V. 14. № 11. P. 1743-1746.
5. Stevenson J. W., Armstrong T.R., Carneim R. D., Pederson L.R., and Weber W. J. Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sr, Ba, Ca) // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 9. P. 2722-2729.
6. Bucher E., Sitte W., Caraman G.B., Cherepanov V.A., Aksenova T.V and Ananyev M.V. Defect equilibria and partial molar properties of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. № 35-36. P. 3109-3115.
7. Phair J.W., Badwal S.P.S. Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2006. V. 7. P. 792-805
8. Lofberg A., Bodet H., Pirovano C., Steil M.C., Vannier R.N., Bordes-Richard E. Catalytic dense membranes of doped $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BIMEVOX) for selective partial oxidation: chemistry of defects versus catalysis // *Topics in Catalysis*. 2006. V. 38. N. 1–3. P.169-179
9. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // *J. Membrane Science*. 2008. V. 320. P. 13-41
10. Hansen K.K., Vels Hansen K. A-site deficient $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-\delta}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as SOFC cathodes // *Solid State Ionics*. 2007. V.178. № 23-24, P. 1379-1384
11. Hjalmarsson P., Søgaaard M. Mogensen M. Electrochemical performance and degradation of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{CoO}_{3-\delta}$ as porous SOFC-cathode // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 27-32. P. 1422-1426
12. Lee C., Baek S.-W., Bae J. Cathodic behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide on YSZ electrolyte for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 27-32. P. 1465-1469

13. Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D. et al. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 40. P. 2372-2378
14. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview. // *J. Solid State Electrochem.* 2006. V.10. № 8. P. 517-537
15. Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // *Catalysis Today*. 2000. № 56. P. 283-295
16. Bouwmeester H.J.M., Gellings P.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Enschede. CRC Press. 1996. P. 482-542
17. Kozhevnikov V. L., Leonidov I. A., Patrakeev M. V., Mitberg E. B. and Poeppelmeier K. R. Electrical Properties of the Ferrite SrFeO_y at High Temperatures // *J. Solid State Chemistry*. 2000. № 158. P. 320-326
18. Nemudry A., Weiss M., Gainutdinov I., Boldyrev V., Schöllhorn R. Room Temperature electrochemical redox reactions of the defect perovskite $\text{SrFeO}_{2.5+x}$ // *Chem. Mat.* 1998. № 10. P. 2403-2411
19. Grenier J.-C., Norbert EA, Pouchard M., Hagenmuller P. Structural Transitions at High Temperature in $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chemistry*. 1985. № 58. P. 243-252
20. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Аликина Г.М., Иванов В.П., Садыков В.А. Физико-химические и каталитические свойства перовскитов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. No 2. С. 315-320
21. Isupova L.A., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Boldyreva N.N., Kryukova G. N., Yakovleva I.S., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites // *J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3/6. P. 559-562
22. Isupova. L.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Alikina G.M., Boldyreva N.N., Yakovleva I.S., Ivanov V.P., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites // *J. Solid State Ionics*. 2001. V. 141-142. P. 417-425
23. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Болдырева Н.Н., Аликина Г.М., Рогов В.А., Власов А.А. и Садыков В.А. Механохимический метод синтеза перовскитных катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ для окислительных каталитических процессов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 77-88
24. Isupova L.A., Yakovleva I.S., Gainutdinov I.I., Pavlyukhin Yu.T., Sadykov V.A. Mossbauer studies of the phase composition and microstructure of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ system as related to the reactivity of surface and bulk oxygen // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. V. 81. № 2. P. 373-382

25. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Рогов В.А., Аликина Г.М., Садыков В.А. Формы кислорода и каталитическая активность в реакциях глубокого окисления оксидов со структурой перовскита. Система $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0 - 1$) // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 473-480
26. Yakovleva I.S., Isupova L.A., Tsybulya S.V., Chernysh A.V., Boldyreva N.N., Alikina G.M., Sadykov V.A. Mechanochemical synthesis and reactivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ perovskites ($0 \leq x \leq 1$) // J. Material Science. 2004. V. 39. P. 5517-5521
27. Sadykov V.A., Bulgakov N.N., Muzykantov V.S., Kuznetzova T.G., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Potapova Yu.V., Rogov V.A., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Litvak G.S., Yakovleva I.S., Isupova L.A., Zyryanov V.V., Kemnitz E., Neophytides S. Mobility and reactivity of the surface and lattice oxygen of some complex oxides with perovskite structure // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites For Advanced Energy Systems. 2004. P. 53-74
28. Isupova L.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Rogov V.A., Yakovleva I.S., Sadykov V.A., Microheterogeneous solid solutions in perovskites: formation, microstructure, and catalytic activity // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites For Advanced Energy Systems. 2004. P. 143-162
29. Sadykov V.A., Isupova L.A., Yakovleva I.S., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Neophytides S., Reactivity of surface and bulk oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ system with respect to methane oxidation // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 81. № 2. P. 393-398
30. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М., Рогов В.А., Садыков В.А. Реакционная способность перовскитов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в реакциях окисления // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 773-779
31. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Шмаков А.Н., Крюкова Г.Н., Яковлева И.С., Исупова Л.А. Высокотемпературные исследования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с использованием синхротронного излучения // Журнал структурная химия. 2007. Т.48. № 6. С.1107-1174
32. Яковлева И.С., Исупова Л.А., Рогов В.А., Садыков В.А. Формы кислорода в замещенных перовскитах серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0-1$) и их реакционная способность в реакциях окисления // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 2. С. 274-285
33. Nadeev A.N., Tsybulya S.V., Yakovleva I.S., Isupova L.A. Mobile oxygen form and structural stability of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites // Acta Cryst. 2008. Suppl. A. 64. P.520
34. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Беляев В.Д., Яковлева И.С., Исупова Л.А., Подвижная форма кислорода и ее роль в стабильности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // Журнал структурной химии. 2008. Т.49. № 6. С.1115-1122
35. Яковлева И.С., Исупова Л. А., Рогов В.А.. Формы кислорода и их реакционная способность в замещенных перовскитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ ($x=0-1$) приготовленных механохимическим способом // Кинетика и катализ. 2009. Т.50. № 2. С. 290-299